Série
n° d'ordre

UNIVERSITÉ DE DIJON

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES M. I. P. C.
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON
(mention Sciences)

PAR

GÉRARD BERGER
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU FERROMAGNÉTISME DES ALLIAGES FER-MANGANÈSE RICHES EN FER

Soutenue le Octobre 1975 devant la Commission d'Examen

Jury : MM. J. BOUCHARD, *Président*
P. HARTMANN, *Examinateur*
J. C. COLSON, *Rapporteur*

Série
n° d'ordre

UNIVERSITÉ DE DIJON

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES M. I. P. C.
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON
(mention Sciences)

PAR

GÉRARD BERGER
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU FERROMAGNÉTISME DES ALLIAGES FER-MANGANÈSE RICHES EN FER

Soutenue le Octobre 1975 devant la Commission d'Examen

Jury : MM. J. BOUCHARD, *Président*
P. HARTMANN, *Examinateur*
J. C. COLSON, *Rapporteur*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT - PROPOS

Que Monsieur le professeur J. BOUCHARD , qui me fait l'honneur de présider mon jury , soit assuré de ma vive reconnaissance pour le bienveil-lant accueil qu'il m'a réservé et l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

A Messieurs les professeurs P.HARTMANN et J.C.COLSON qui ont bien voulu accepter de faire partie de mon jury , j'adresse mes remerciements.

Il m'incombe l'agréable devoir d'exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui me sont venus en aide et grâce auxquels ce travail a pu être mené à son terme :

- Monsieur le professeur F.GAUTIER du laboratoire de structure électronique des solides de la Faculté des Sciences de l'Université de STRASBOURG.
- Monsieur MEYER , Directeur de Recherches et Madame M.J. BESNUS du laboratoire P.WEISS de l'Institut de physique de l'Université de STRASBOURG.
- Monsieur POIX , Maitre de Recherches au laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences d'ORSAY -
- Messieurs MERIEL et MIEDAN du Centre d'études nucléaires de SACLAY.
- Monsieur LEFEVRE des Laboratoires de Recherches des aciéries d'UGINE .
- Messieurs DOLLET et TOITOT des Laboratoires de Recherches CREUSOT-LOIRE au CREUSOT .
- Messieurs DUFFAUT et PILLON des Laboratoires de Recherches CREUSOT-LOIRE à IMPHY .
- Messieurs SULMONT et GUNTZ du Centre d'Etudes Vallourec à AULNOYE .

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés depuis longtemps à l'étude des propriétés magnétiques des alliages binaires de substitution du fer , et sur--tout du cobalt et du nickel , soit entre eux (Fe/Co - Fe/Ni - Ni/Co) soit avec certains métaux de transition (Cr , V , W , Pt ....) soit encore avec des métaux " normaux " para ou diamagnétiques (Cu , Zn , Al ...).

Par contre , les études concernant les alliages fer-manganèse sont relativement rares et les premiers travaux sont anciens et très fragmentaires; les résultats obtenus se révèlèrent , à l'époque , d'une interprétation difficile . Il faut , croyons-nous , en rechercher les raisons d'une part , dans le fait que le manganèse apparait , dans ses diverses propriétés , comme un élément singulier de la première série des métaux de transition ,d'autre part et surtout , dans une connaissance alors très imparfaite des diagrammes d'équi--libre fer-manganèse . D'ailleurs de nombreux points restent encore actuelle--ment obscurs dans le comportement de ces alliages.

C'est pourquoi il nous a paru indispensable de procéder avant toutes mesures , à une étude préliminaire de l'état structural des alliages sur les--quels nous avons expérimenté .

L'objet du présent travail est d'apporter une information expérimen--tale sur les propriétés ferromagnétiques d'alliages de fer et de manganèse riches en fer , et de tenter une interprétation théorique des résultats que nous avons recueillis . Il comporte cinq chapitres :

- Introduction et inventaire bibliographique .....p. 1

- Elaboration des alliages.Traitements Thermiques.Analyses.....p. 5

I. Etude structurale des alliages .....p. 7

II. La disparition de l'aimantation spontanée.....p.13

II.1. Détermination des températures de Curie ferromagnétiques

II.2. Interprétation

III. Les moments atomiques.....p.20

III.1. Approche de la saturation en fonction du champ

III.2. Approche de la saturation en fonction de la température

III.3. Commentaires et interprétation

IV. Considérations sur le comportement magnétique des mélanges de phases ferro et paramagnétiques p.35

IV. 1. Définitions

IV. 2. Effet des cavités sur la morphologie des courbes d'aimantation dans un ferromagnétique.

IV. 3. Corrections à apporter aux mesures d'aimantation à saturation, dûes à la fraction paramagnétique.

IV. 4. Calcul du moment de la phase ferromagnétique des agrégats.

IV. 5. Interprétation

V. Les moments propres du fer et du manganèse au sein des alliages.p.46

V. 1. Détermination des moments de Fe et Mn par diffraction neutro-nique.

V. 2. Analyse des spectres et commentaires

Conclusion générale p.54

N.B. Tous les résultats seront exprimés , selon l'habitude des magnéticiens, en unités u.e.m.c.g.s.

INVENTAIRE BIBLIOGRAPHIQUE

Les premières études semblent avoir été faites par GUMLICH (1) qui mesure l'intensité d'aimantation à saturation à température ambiante sur des alliages relativement chargés en impuretés diverses . Il note un changement brutal de pente dans la courbe moments/concentration en Mn , vers 7 % de manganèse , qu'il attribue à une probable transformation $\alpha \longrightarrow \gamma$. Il situe la limite pratique du ferromagnétisme à 14 % de manganèse environ.

Plus tard , SADRON (2) prépare huit alliages à teneurs croissantes en manganèse , mais limite ses mesures aux trois premiers (0,24-2,50-3,85%) s'étant aperçu qu'à partir du quatrième , les valeurs de saturation pour un même alliage variaient dans de grandes proportions (jusqu'à 30 %) selon le traitement thermique appliqué . Il fut obligé d'admettre que " au delà de 4%, des transformations complexes se manifestaient dans la phase solide ".

Je cite pour mémoire FALLOT (3) qui , dans sa thèse sur le ferroma--gnétisme des alliages du fer n'a pas étudié les alliages fer-manganèse,pro--bablement en raison des difficultés rencontrées trois ans plus tôt par son collègue SADRON , et qui , vraisemblablement , n'étaient pas encore résolues.

Il s'est borné , dans un autre travail (4) , à déterminer les tempé--ratures de Curie ferromagnétiques des trois alliages cités plus haut.

Le dépouillement d'une littérature plus récente fait apparaître une référence à des mesures de point de Curie dans les alliages à teneur en manganèse inférieure à 2 % (5) , une étude de l'aimantation de la phase α

des alliages jusqu'à une teneur en manganèse de 11 % (6) et quelques résul-tats isolés de mesures des moments du manganèse dans des alliages dilués, par résonance magnétique nucléaire (7) (8) (9) (10) effet MOSSBAUER (11) et diffusion de neutrons (12).

LES ALLIAGES ETUDIES

ELABORATION - TRAITEMENTS THERMIQUES - ANALYSES

Elaboration

Les alliages ont été élaborés au four à induction , à partir de fer et de manganèse électrolytiques très purs.

Ils ont été coulés sous forme de " jets " légèrement coniques de diamètre moyen Ø 28 mm. Ces jets ont subi un laminage à la température de 1050° qui les a réduit au diamètre de 10 mm. Ce travail de corroyage important (réduc--tion de section de l'ordre de 85 %) a permis une première et bonne homogénéi--sation.

Traitements thermiques

Cette homogénéisation par déformation mécanique doit être complétée par une homogénéisation thermique mettant en jeu les phénomènes de diffusion à haute température. Nous avons donc pratiqué les traitements suivants :

a) maintien 2 heures à 1250° -refroidissement lent au four -sous atmosphère d'argon-

b) " normalisation " des alliages à 900° - maintien 1/4 d'heure - refroidissement au four toujours sous atmosphère d'argon.

C'est dans cet état métallurgique que toutes les mesures ont été réali--sées.

Composition chimique

9 alliages ont été élaborés avec des teneurs en manganèse assez régu--lièrement échelonnées entre 0,5 et 18 %.

Compte tenu du degré de pureté des matières premières utilisées (Fe et Mn) les teneurs garanties pour les principaux résiduels sont de l'or--dre de : (en ppm)

C	Si	S	P	O_2
$\leq$ 100	$\leq$ 100	$\leq$ 100	$\leq$ 100	40 à 100

Une analyse pratiquée sur l'échantillon le plus chargé en manganèse a donné les résultats suivants (en ppm):

C	Si	S	P	N_2	O_2	Ni	Cr	Mo	Cu	Al
60	70	60	30	30	60	100	30	30	30	30

ce qui donne un total se situant aux alentours de 500 ppm. Nous avons d'autre part procédé au dosage du manganèse dans chacun des 9 alliages , par spectrophoto--métrie d'absorption atomique . Les résultats sont rapportés ci-dessous :

teneur visée % en poids	0,5	1	2	3	6	9	12	15	18
teneur mesurée % en poids	0,41	0,87	1,84	3,10	5,80	8,70	11,30	14,70	17,20
% en atomes	0,42	0,88	1,87	3,15	5,89	8,83	11,47	14,91	17,44

Chapitre I

ETUDE STRUCTURALE

Nous l'avons dit , cette étude préliminaire nous a paru absolument nécessaire , afin d'être en mesure d'interpréter les résultats expérimentaux .

Nous avons , pour ce travail , mis en oeuvre trois méthodes tradi--tionnelles :

- la dilatométrie , la diffraction X ,et la microscopie optique.

Par dilatométrie, nous avons précisé les températures de transfor--mations allotropiques.

Par diffraction X nous avons apprécié le taux des différentes pha--ses en présence.

Par microscopie nous avons pu juger de la morphologie et de la ré--partition spatiale de ces phases.

- - - - - - - - - - - - - - -

I.1. Le diagramme d'équilibre stable Fer-Manganèse (13) (Figure 1)

Cette portion du diagramme , limitée aux phases solides et à 50 % en atomes de Mn distingue 3 domaines :

$$\gamma \ , \ \alpha + \gamma \ \text{et} \ \alpha$$

Dans les conditions habituelles de traitement thermique (vitesses de refroidissement , temps de maintien à température) l'équilibre n'est jamais atteint. Pour l'obtenir il est nécessaire de procéder à des maintiens à température très longs et d'autant plus longs que la température explorée est plus basse. La vitesse de diffusion devient en effet très faible dès que l'on descend vers 600°C et en dessous : à 300°C , 2 années sont insuf--fisantes pour atteindre cet équilibre (14).

I.2. Le diagramme d'équilibre métastable Fer-manganèse (13) (Figure 2)

Donc , dans les conditions courantes de vitesse de chauffage et de refroidissement ainsi que de temps de maintien à température , les alliages existent dans un état métastable caractérisé par l'existence de 2 transforma--tions de type martensitique :

$$\gamma \longrightarrow \alpha' \quad \text{et} \quad \gamma \longrightarrow \varepsilon$$

En fait et jusqu'à environ 3,2 % de Mn , le refroidissement de la solution solide γ donne une solution solide α cubique centrée ; la réac--tion est gouvernée par la diffusion et se développe par germination et crois--sance.

Au delà de 3,2 % , il apparait deux transformations martensitiques , qui débutent chacune à une certaine température appelée couramment M_s et se terminent à une température M_f dont la connaissance est généralement moins pré--cise . Comme dans toute réaction de ce type , les produits de la transforma--tion possèdent la composition de la phase qui leur a donné naissance .

On observe donc :

a) de 3,2 à environ 10 % de Mn une transformation martensitique :

$$\gamma_{cfc} \longrightarrow \alpha'_{cc} \quad \text{sursaturée}$$

b) à partir de 10 % de Mn , se superpose à la réaction précédente , une autre transformation martensitique :

$$\gamma_{cfc} \longrightarrow \varepsilon_{hc} \quad \text{sursaturée}$$

Les limites de composition de ces phases sont également très floues et varient selon les auteurs .

Ces transformations sont réversibles et les phases α' et ε redon--nent au chauffage la phase γ , mais à une température beaucoup plus élevée que M_s , l'hystérésis thermique croissant avec la teneur de l'alliage en man--ganèse .

Sur ce diagramme d'équilibre métastable, nous observons :

- les courbes de début (tirets) et fin de transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ au chauffage .

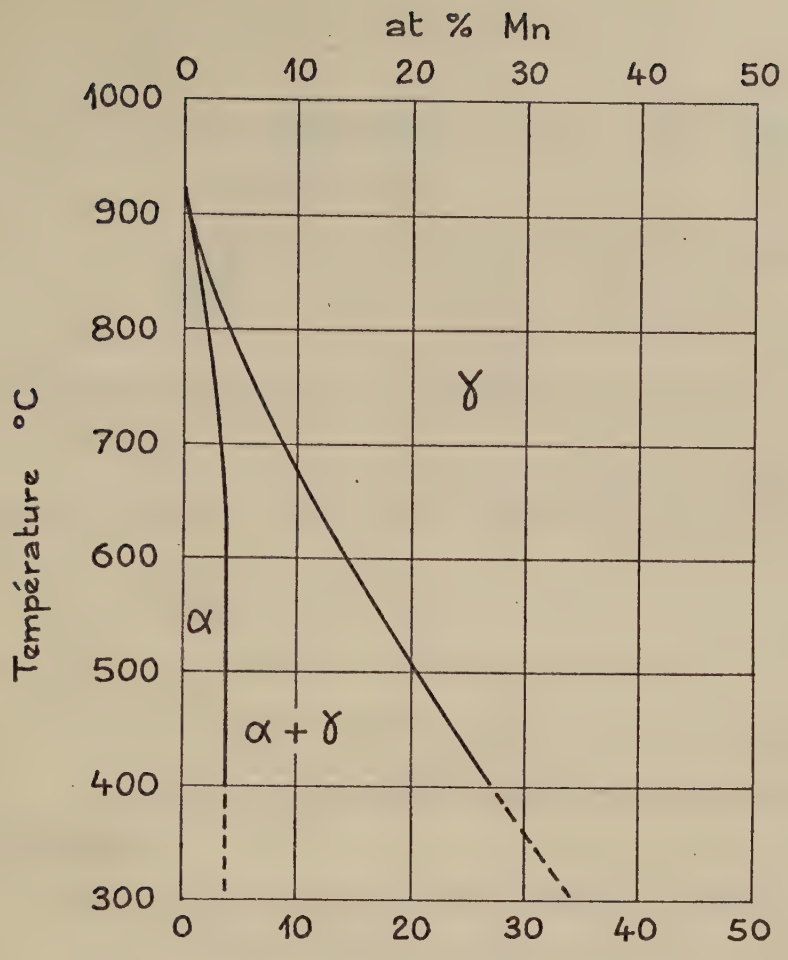


Figure 1

diagramme

d'équilibre

Fe - Mn

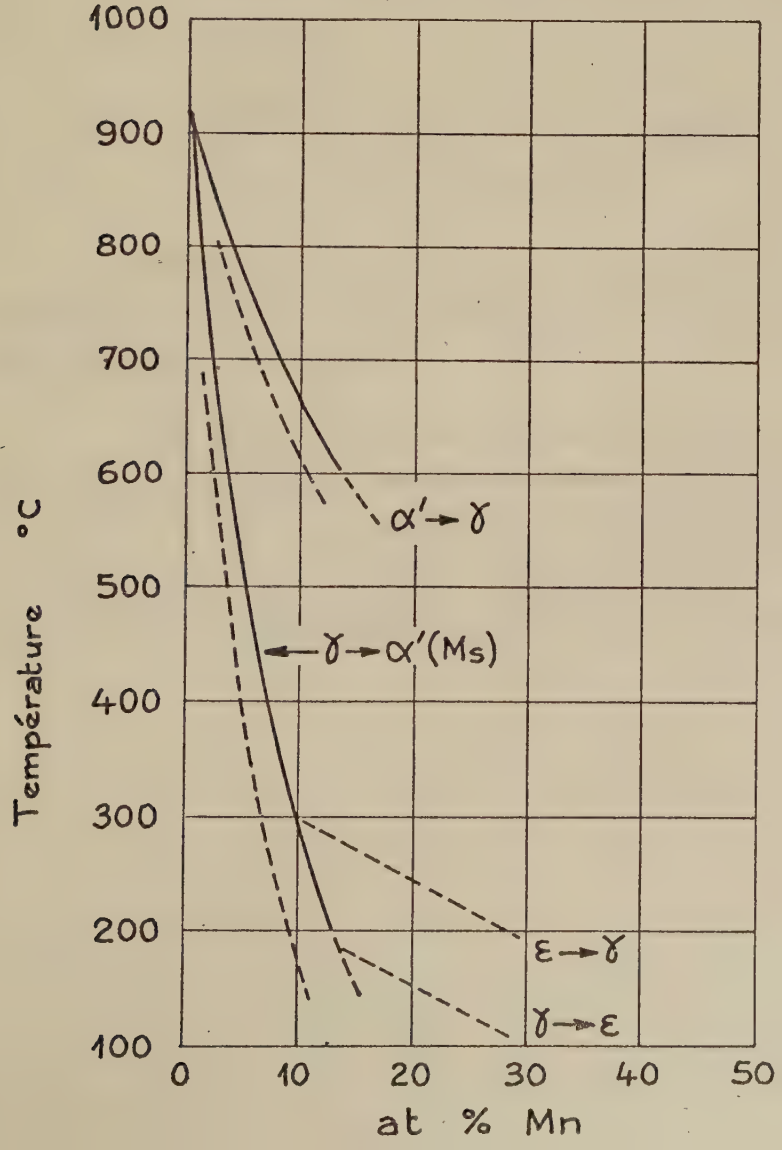


Figure 2

diagramme

métastable

Fe - Mn

- les courbes de début et fin (tirets) de transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ au refroidissement.
- En tirets , les courbes de début de transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma$ au chauffage et $\gamma \rightarrow \varepsilon$ au refroidissement.

I.3. Mesures dilatométriques (Planches I et II)

Nous avons fait subir à chacun des alliages , un cycle dilatométrique différentiel au dilatomètre CHEVENARD à enregistrement mécanique.

Conditions d'essais :

- vitesse de chauffage 300°/heure
- vitesse de refroidissement : celle du four ,chauffage coupé.

Cette série de cycles nous a permis de distinguer deux groupes dans nos alliages :

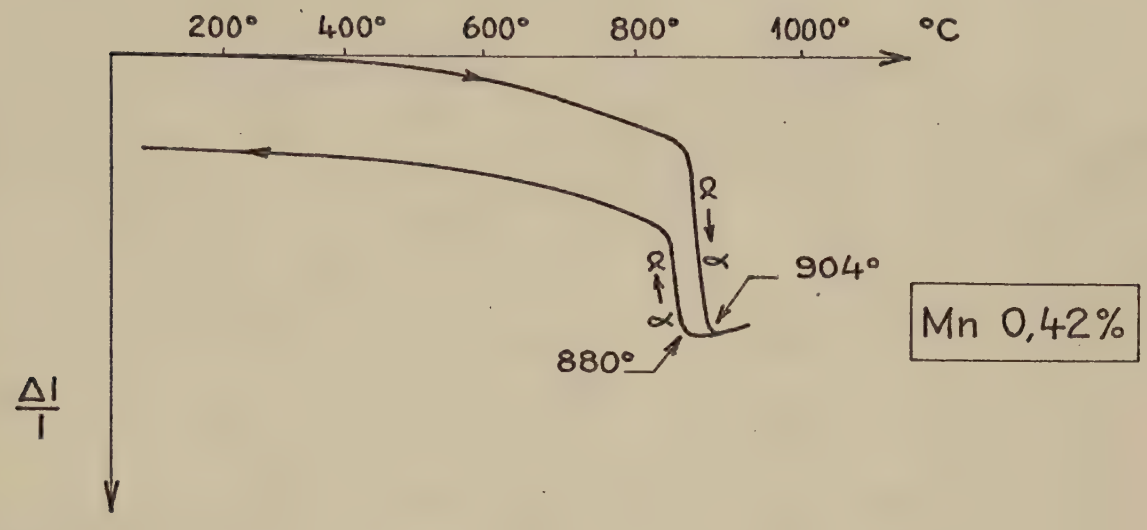
- 1er groupe de 0,42 à 8,83 % (6 alliages).Tous ces alliages sont monophasés soit en α soit en α' de structure cubique centrée.
- 2ème groupe de 11,47 à 17,44 % (3 alliages).Tous ces alliages sont triphasés : α' cubique centré + ε hexagonal compact + γ retenu cubique face centrée.

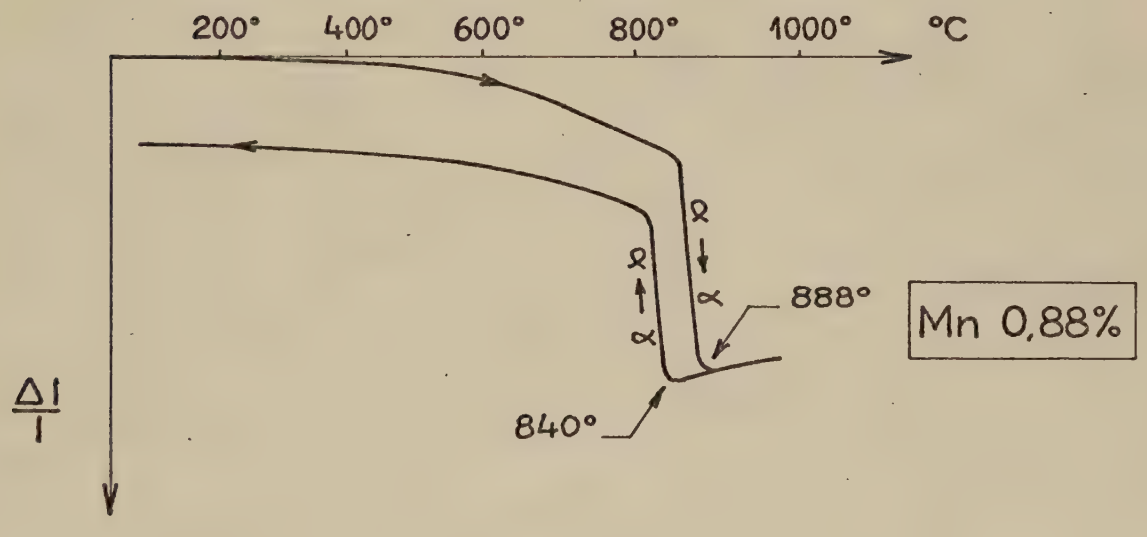
Les diverses températures de transformation au chauffage et au refroidissement ont pu être appréciées sur les diagrammes dilatométriques avec une assez bonne précision.

Les valeurs ainsi mesurées sont reportées dans le tableau I et illustrées par la figure 3 sur un diagramme à grande échelle température/teneur en manganèse . Les lignes ainsi tracées sont assez voisines de celles qui sont communément proposées aujourd'hui qui résultent d'un certain ajustement à des valeurs expérimentales diverses , d'ailleurs relativement dispersées (14).

PLANCHE I

DIAGRAMMES DILATOMETRIQUES DIFFERENTIELS





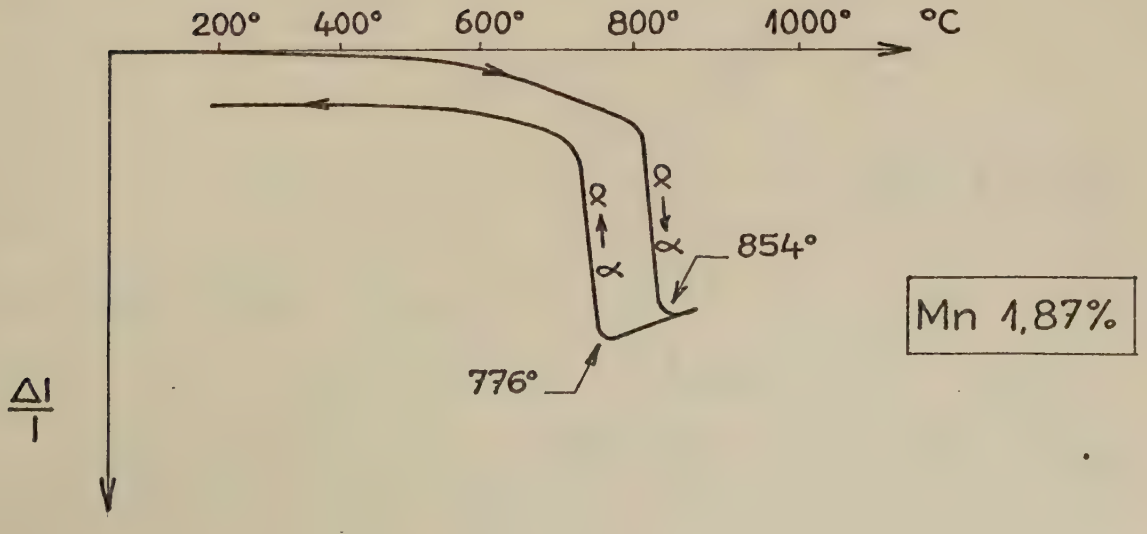
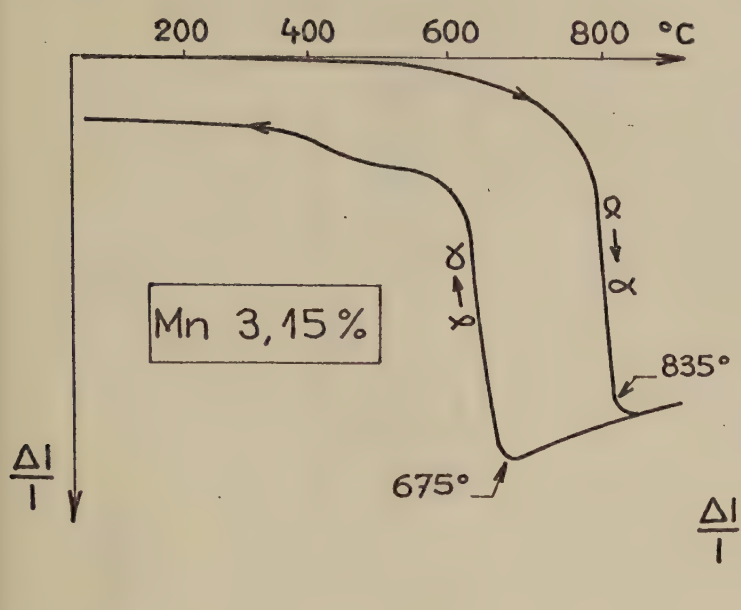
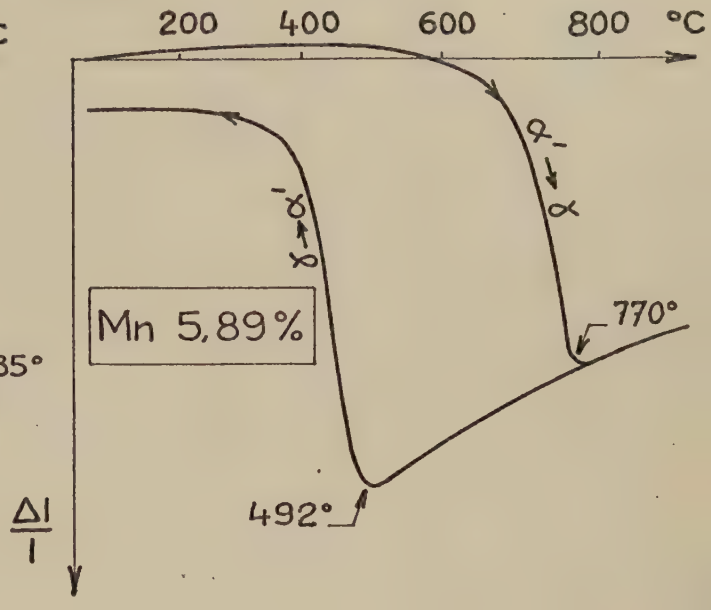
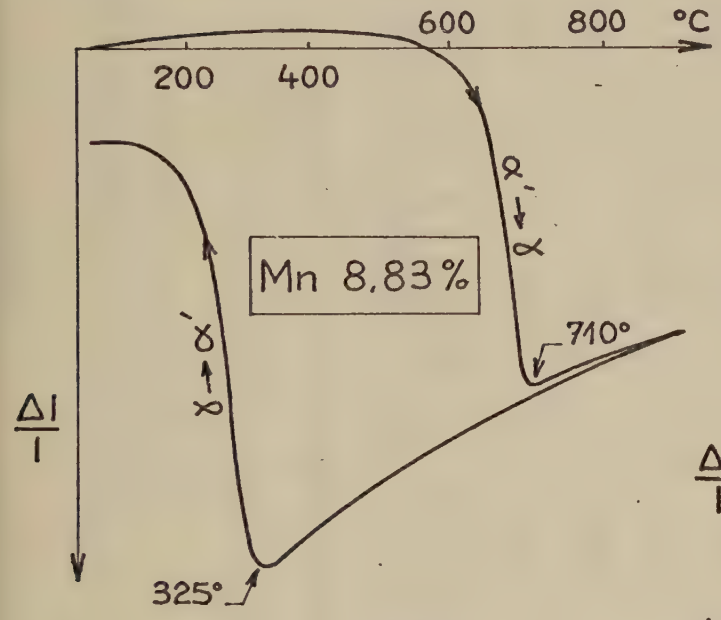


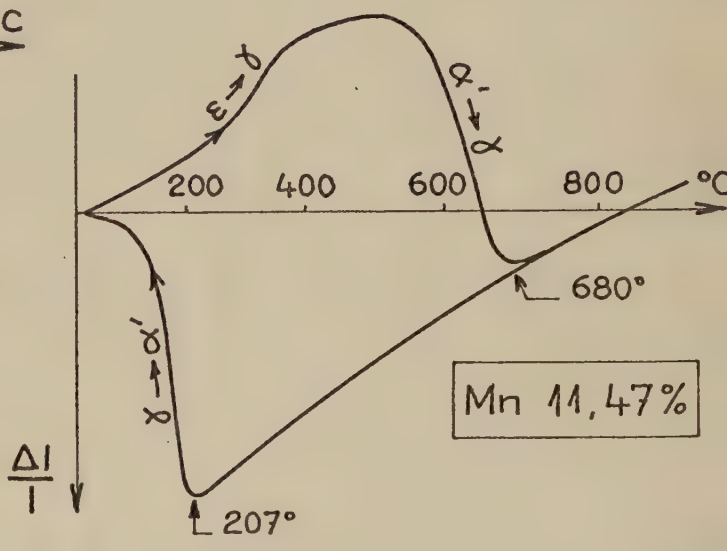
PLANCHE II

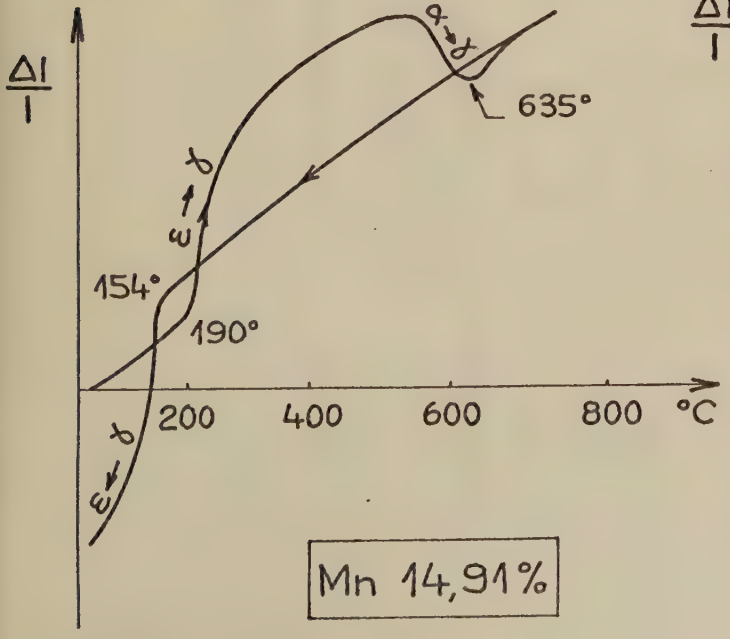
DIAGRAMMES DILATOMETRIQUES DIFFERENTIELS











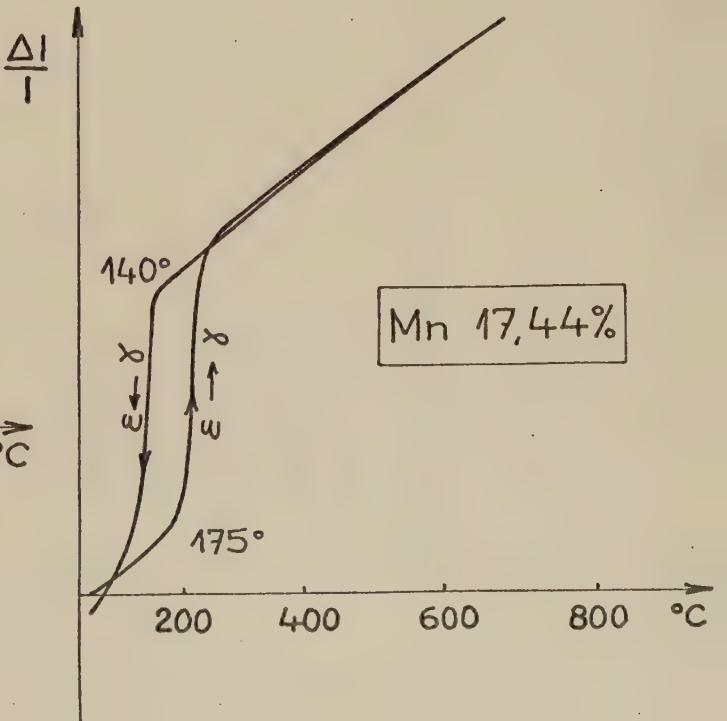


TABLEAU I

Températures de transformations allotropiques
des alliages fer-manganèse (°C)

teneur en Mn %	Transformations concernant la phase α (α')				Transformations concernant la phase ε	
	au chauffage		au refroidissement		au chauffage	au refroidist
	$\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$	$\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$	$\alpha + \gamma \rightarrow \alpha$	$\varepsilon \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \varepsilon$
0,42	885	904	880	865	-	-
0,88	867	888	840	815	-	-
1,87	817	854	776	715	-	-
3,15	780	835	675	605	-	-
5,89	710	770	492	400	-	-
8,83	647	710	325	225	-	-
11,47	-	680	207 (?)	-	260	207 (?)
14,91	-	635	-	-	190	154
17,44	-	-	-	-	175	140

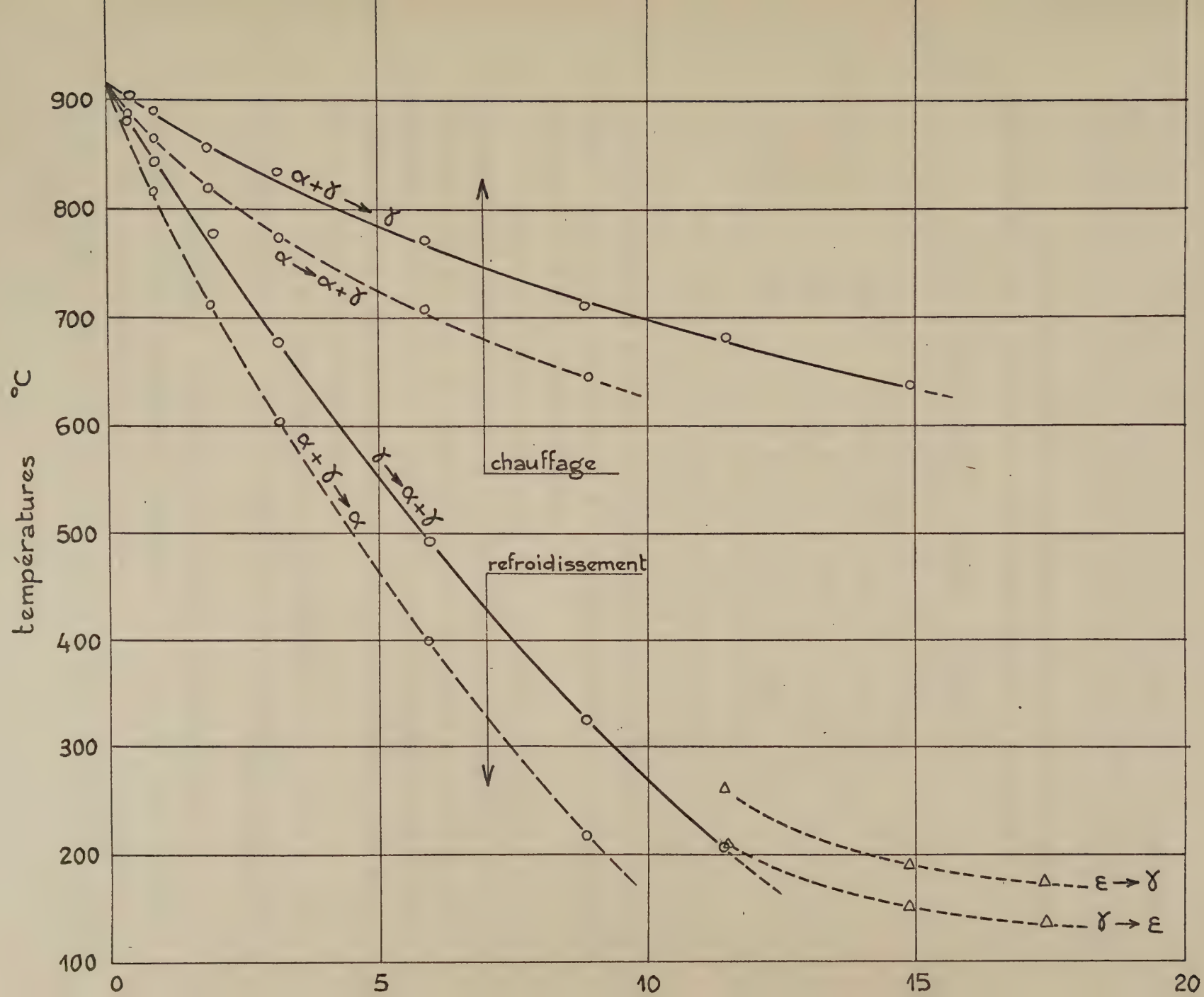


Figure 3

Diagramme

métastable

Fe - Mn

atomes % Mn

I.4. Mesures de diffraction X (Planches III et IV)

Les diagrammes ont été enregistrés en montage goniométrique BRAGG-BRENTANO par réflexion ,avec monochromateur et la radiation K_α du molybdène.Dans ces conditions,la limite de sensibilité est d'environ 1 à 2 %.

Les enregistrements confirment sur le plan qualitatif le classement des alliages en 2 groupes,obtenu par dilatométrie:les 6 premiers sont intégralement en phase α ou α' et les 3 suivants en structure triphasée $\alpha'+\varepsilon+\gamma$.

Le dosage en volume de ces différentes phases conduit aux valeurs suivantes pour ces 3 derniers alliages,les plus chargés en manganèse :

teneur en Mn atomes %	Phase α (α')	Phase ε	Phase γ
11,47	78 %	20 %	2 %
14,91	40 %	39 %	21 %
17,44	1 %	49 %	50 %

On constate que des teneurs croissantes en manganèse provoquent comme il fallait s'y attendre une stabilisation de la phase γ qui se trouve conservée à température ambiante en quantité de plus en plus grande, un accroissement important du taux de phase ε et corrélativement une forte diminution du taux de phase α' ferromagnétique.

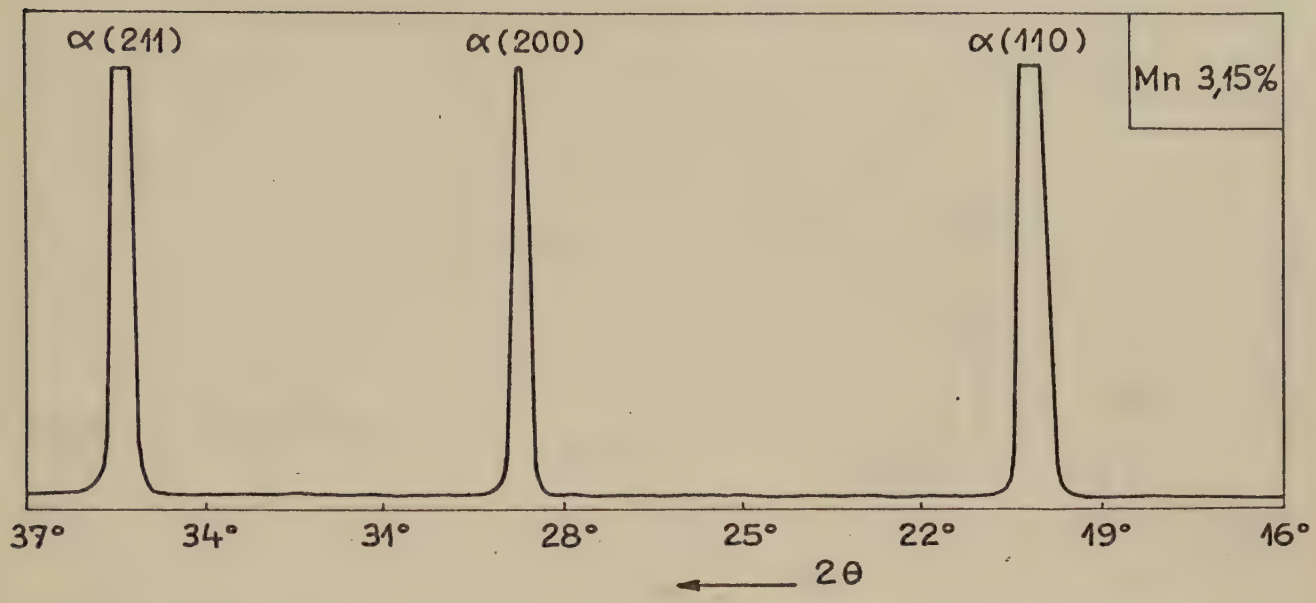
Nous avons par ailleurs pu vérifier qu'un traitement par le froid (hydrogène liquide) ne modifiait pas la structure de ces alliages, c'est à dire, en clair , que la phase γ retenue conservait une grande stabilité et ne se transformait pas en phase α (ou α'),comme on pouvait raisonnablement l'envisager.Ceci a son importance,puisque nous serons conduits à faire des mesures à très basse température.

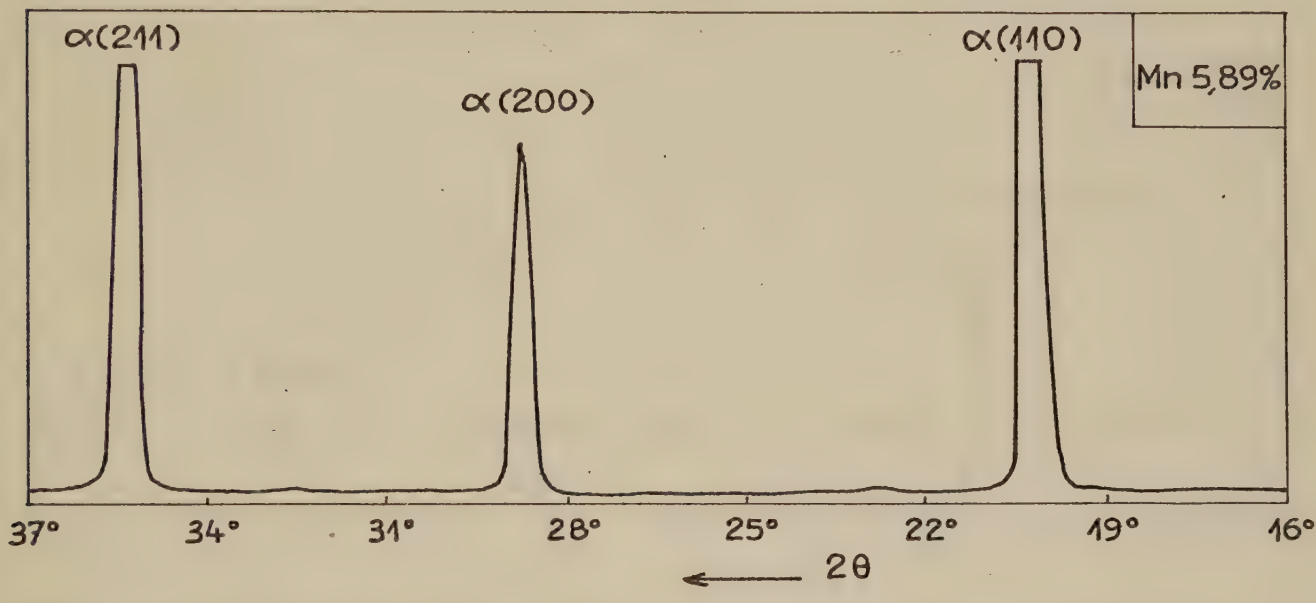
Du point de vue magnétique,nous retiendrons que les phases α et α' sont ferromagnétiques et que les phases γ et ε sont antiferromagnétiques(15)(16)

La figure 4 illustre ces variations de composition structurale en fonction de la teneur en manganèse des alliages.On y voit que , en deça de 10% environ de Mn, la structure est entièrement en α ou α' ferromagnétique et que , au delà de 17,5 % environ de Mn , la structure est totalement en $\varepsilon+\gamma$ antiferromagnétique.

PLANCHE III

DIAGRAMMES de DIFFRACTION X





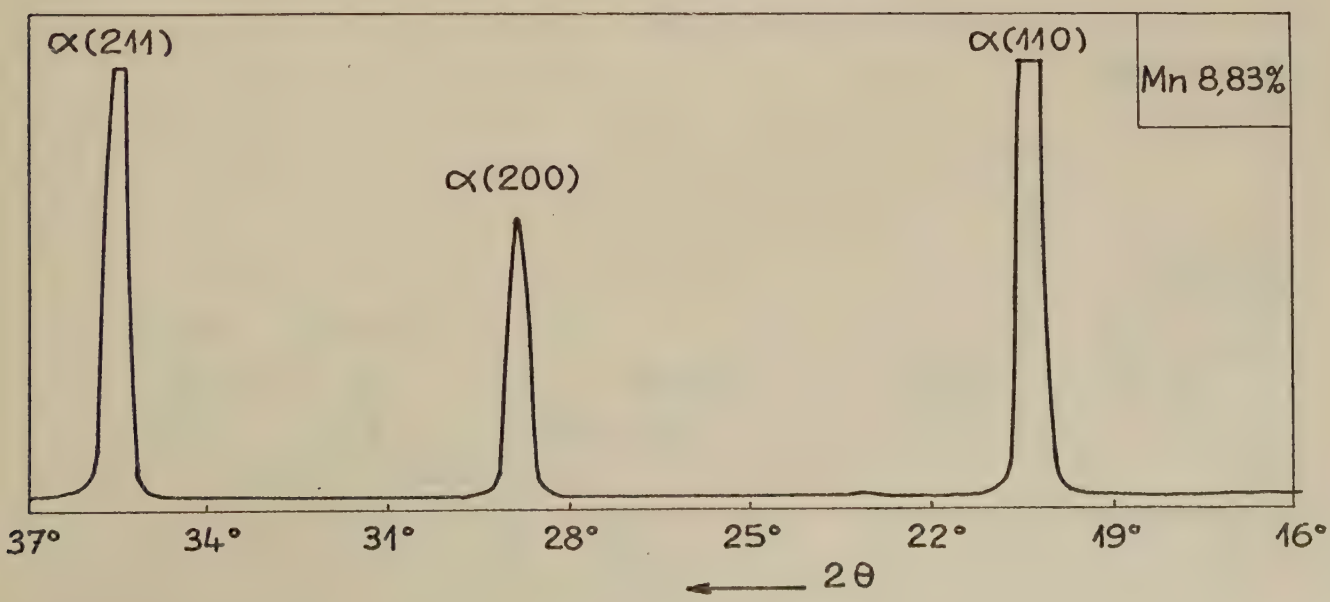
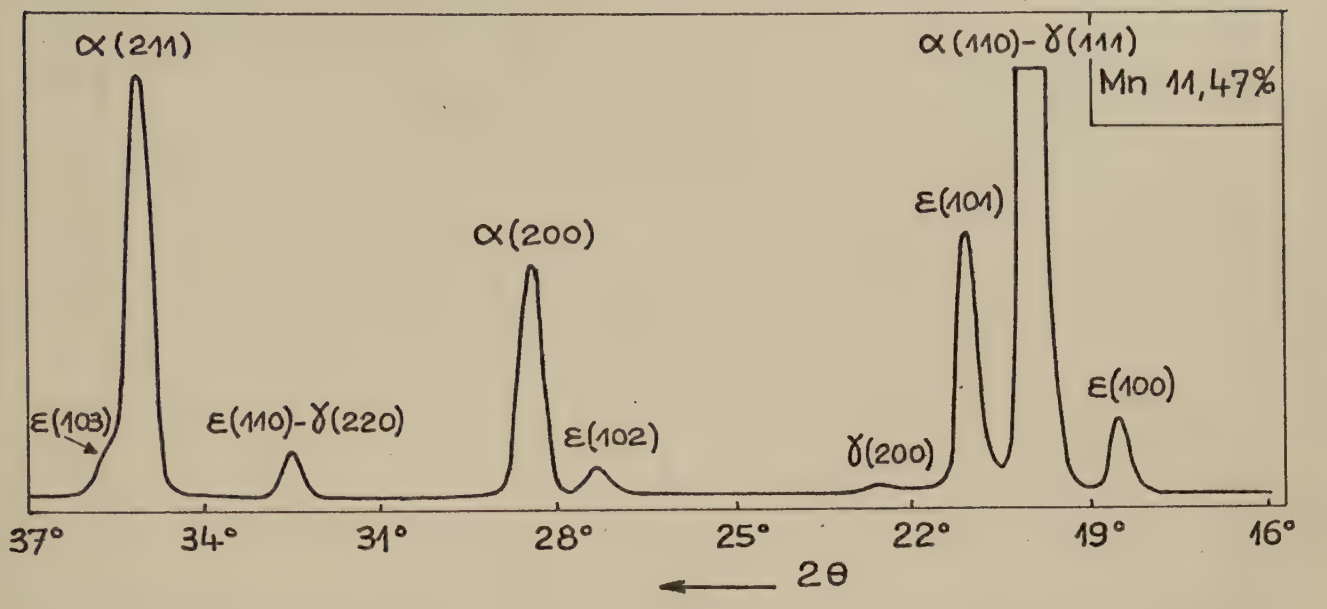
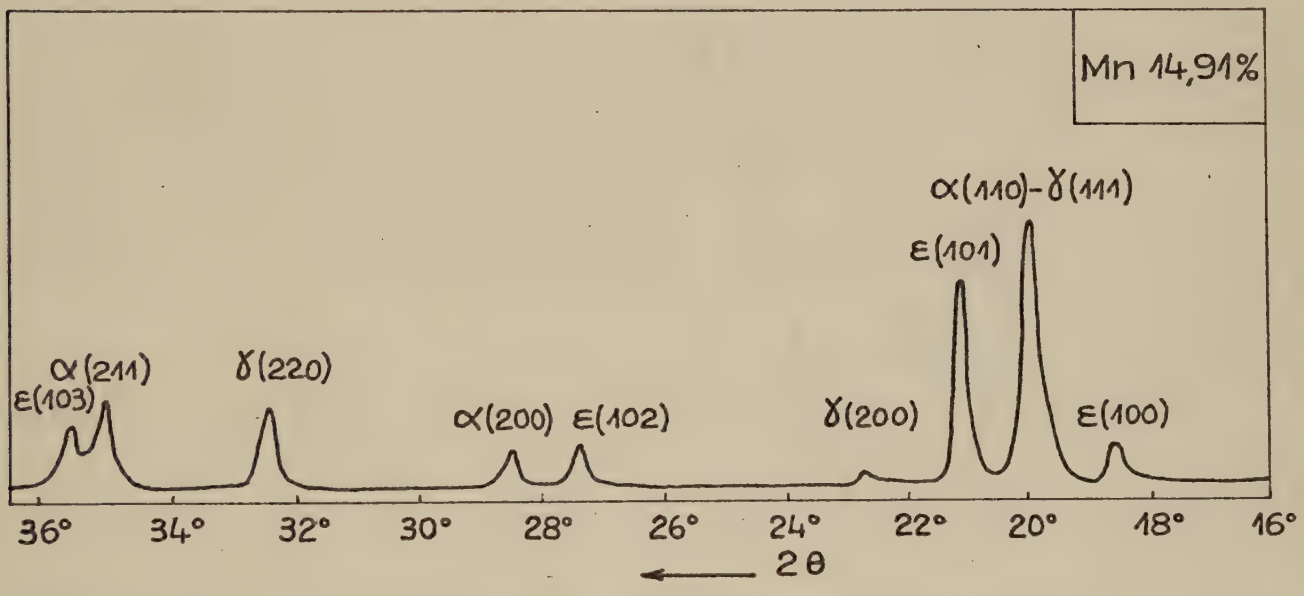
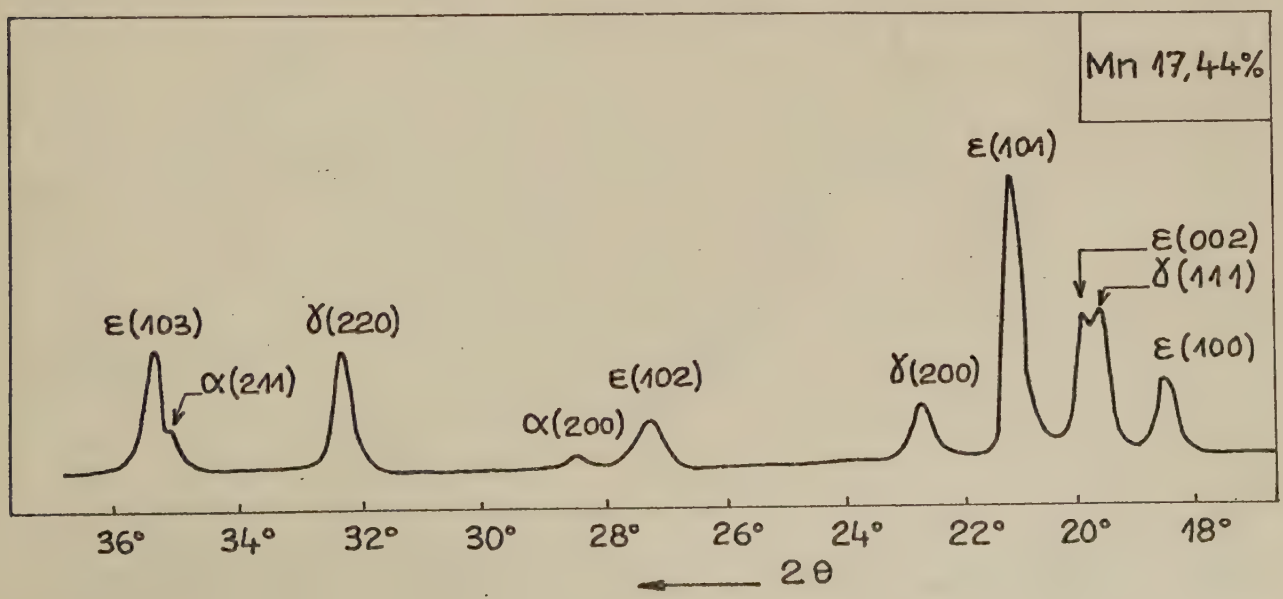


PLANCHE IV

DIAGRAMMES de DIFFRACTION X







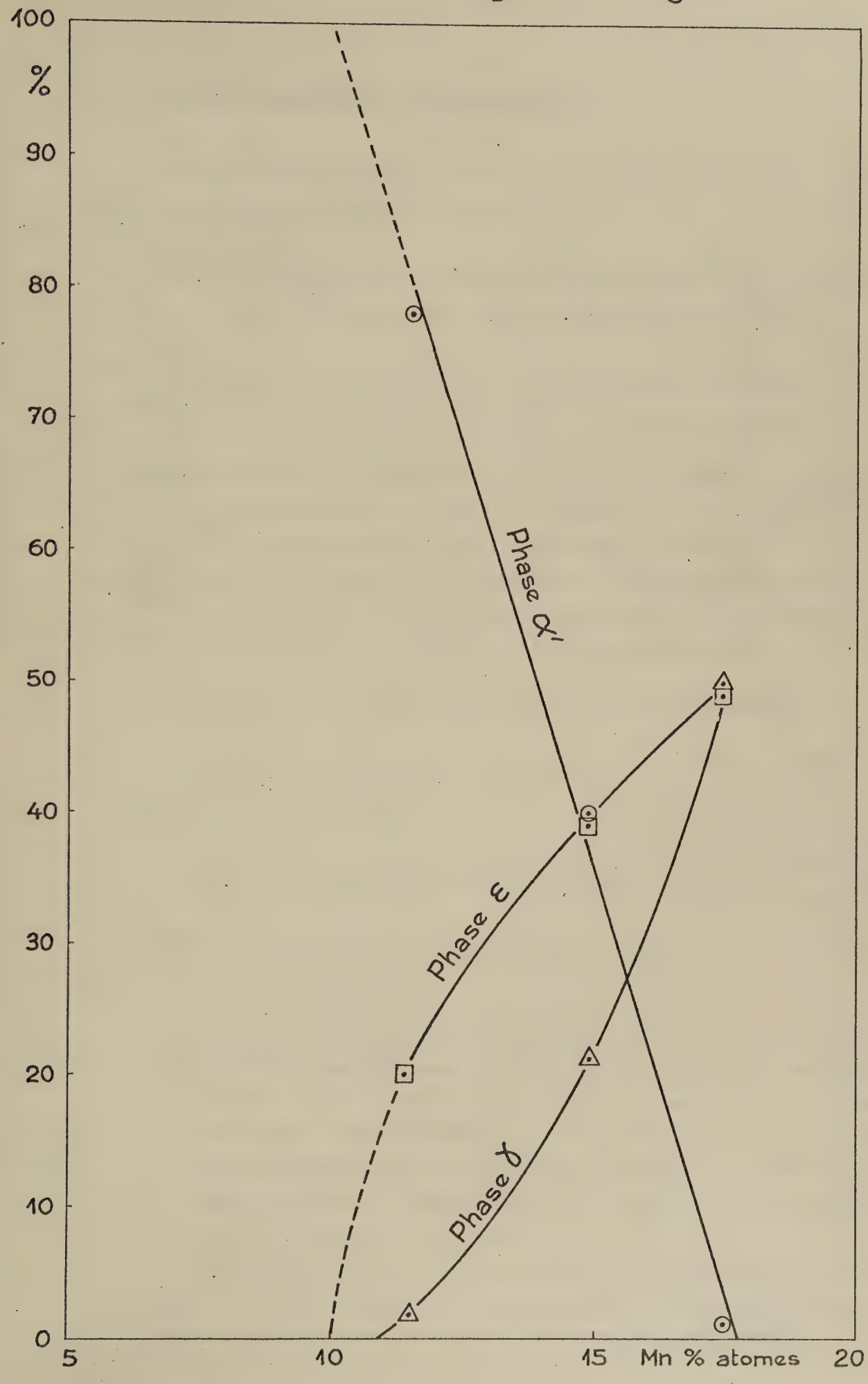

Variation du taux des différentes phases en fonction de la teneur des alliages en manganèse
100
%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
5
10
15
20
Mn % atomes
Phase α'
Phase ε
Phase γ

Figure 4

I.5. Examens micrographiques (Planches V et VI)

L'examen micrographique permet de suivre aisément l'évolution de la structure en fonction de la teneur en manganèse :

a) pour les 3 premiers alliages , la structure est du type solution solide homo-gène , d'aspect classique , tout à fait analogue à celle du fer pur.

b) Dans l'alliage à 3,15 % de manganèse , on voit apparaître la phase α' sous forme de plaquettes granuleuses disposées à l'intérieur des grains α .

c) les alliages à 5,89 et 8,83 % de manganèse sont intégralement en structure α' qui rappelle , comme on l'a écrit , l'aspect d'une martensite d'acier à bas carbone , ou mieux encore celui d'une bainite supérieure.
Les éléments de la structure se disposent selon 3 directions à 60° qui il-lustrent les relations d'orientation existant entre la structure mère cu-bique faces centrées et la structure obtenue cubique centrée .

En effet , il est admis que ces relations sont les suivantes :

pour la transformation $\gamma_{cfc} \rightarrow \alpha'_{cc}$ $\quad (111) \,//\, (110)$ $\quad [\bar{2}11] \,//\, [\bar{1}10]$

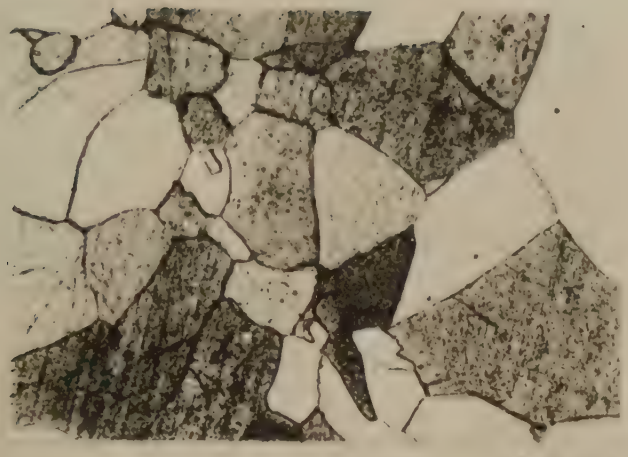
et pour la transformation $\gamma_{cfc} \rightarrow \varepsilon_{hc}$ $\quad (111) \,//\, (0001)$ $\quad [1\bar{1}0] \,//\, [11\bar{2}0]$

d) les 3 derniers alliages à teneurs respectives 11.47 % - 14,91 % - 17,44 % de manganèse sont triphasés :

- Le premier réalise un mélange relativement homogène des 3 phases.
- Le second montre des éléments de phase α' en ilôts dispersés dans une matrice composée d'un mélange ($\gamma + \varepsilon$) . Des micrographies réa-lisées selon 3 plans orthogonaux permettent de préciser la morpho-logie de ces amas qui se présentent sous l'aspect de masses ellipsoï-dales plus ou moins allongées , faites d'aiguilles enchevêtrées de phase α' , noyées dans les phases γ et ε .
- Le troisième et dernier alliage est tout à fait identique au précé-dent à cette différence près que les ilôts α' sont rarissimes puis-que le taux de cette phase a été évalué au voisinage de 1%.

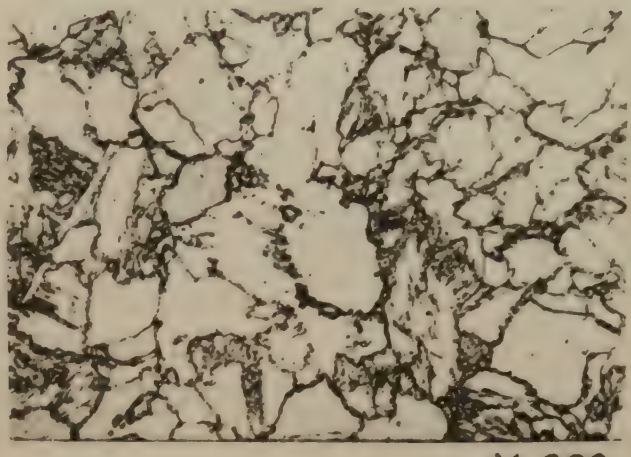
PLANCHE V

Microphotographies des structures monophasées des 6 premiers alliages (α ou α')



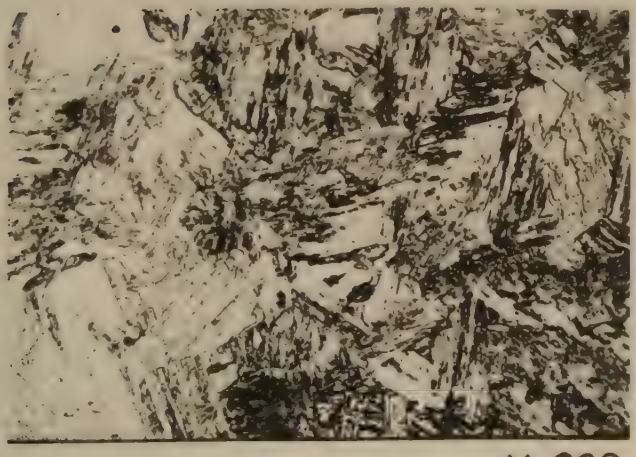
X 200

Structure α homogène,
commune aux alliages à 0,42 - 0,88 - 1,87 % de Mn.



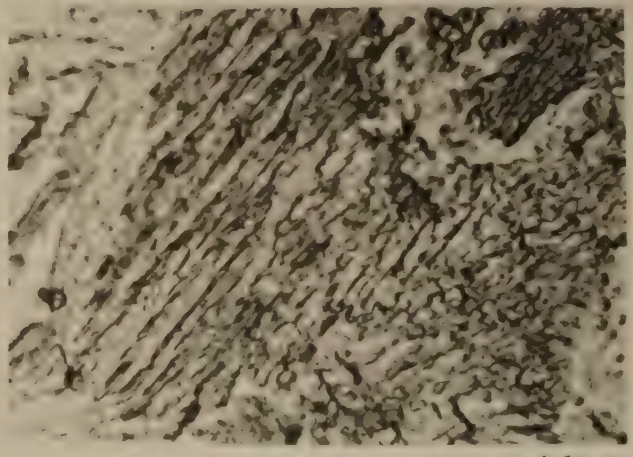
X 200

Structure α avec un peu de α'
alliage à 3,15 % de Mn.



X 200

Structure α'.
alliages à 5,89 et 8,83 % de Mn.
Aspect martensitique.

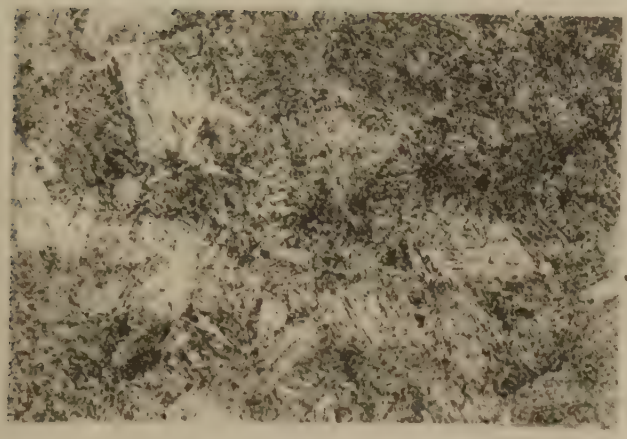


X 1600

Détail de la phase α'.
Structure en plaquettes granuleuses.

PLANCHE VI

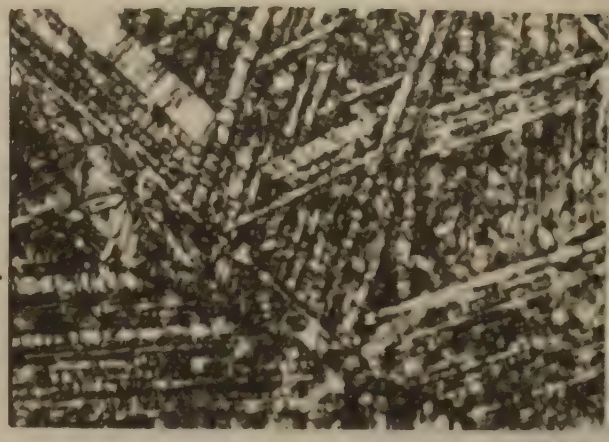
Microphotographies des structures triphasées des 3 derniers alliages ($\alpha' + \varepsilon + \gamma$)



× 200

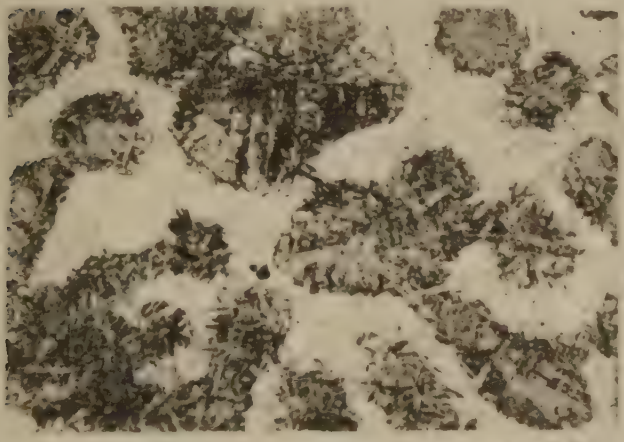
Phases α'(78%) + ε(20%) + γ(2%) intimement mélangées.

Mn 11,47 %



× 1600

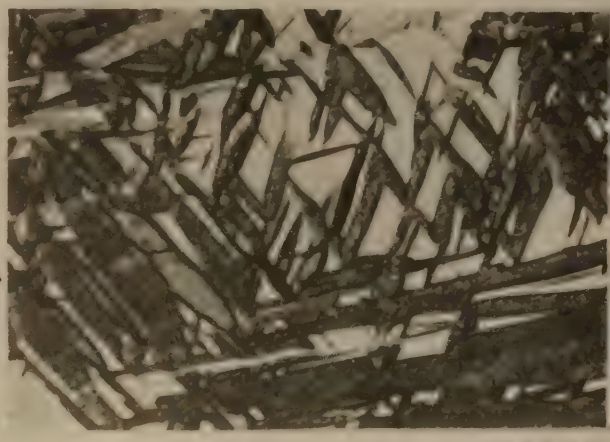
Détail.



× 200

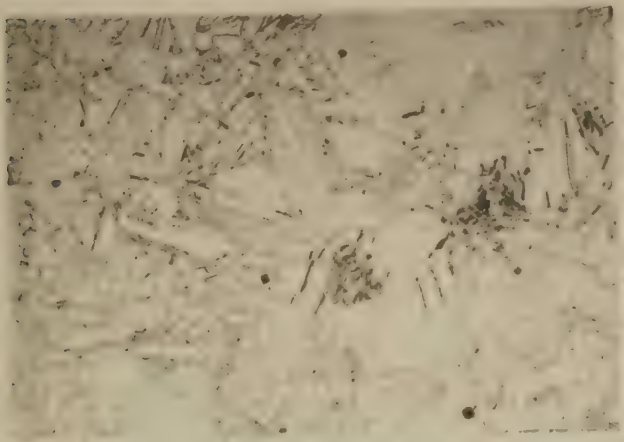
Phase α' (40% - îlots noirs) dans matrice $\varepsilon + \gamma$ (blanche).

Mn 14,91 %



× 1600

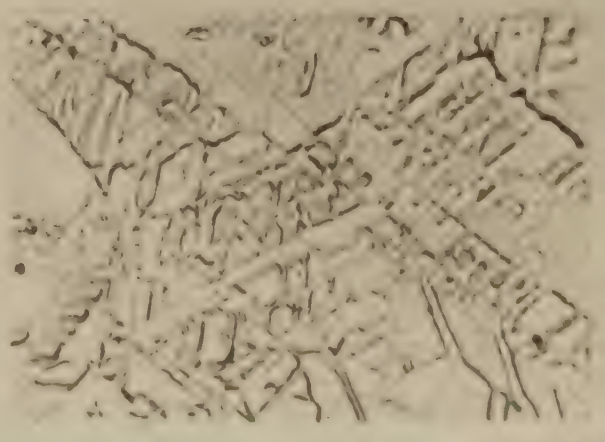
Aiguilles de phase α'.



× 200

Phase α' (1% - aiguilles noires) dans matrice $\varepsilon + \gamma$ (blanche).

Mn 17,44 %



× 1600

Phases ε et γ - Structure maclée.

Chapitre II

LA DISPARITION DE L'AIMANTATION SPONTANEE

On sait que pour déterminer le point de Curie ferromagnétique, à dé--faut de pouvoir opérer dans un champ nul,il est nécessaire de travailler dans un champ faible pour éviter :

d'une part, le maintien en parallélisme des moments élémentaires li--bérés par l'agitation thermique,

d'autre part,la croissance de l'aimantation spontanée avec le champ, qui peut prendre une certaine importance au voisinage de la température de Curie et qui serait susceptible de perturber l'évolution du phénomène.

Le thermomagnétomètre CHEVENARD répond à ces exigences.Cet appareil met en oeuvre la méthode de Faraday-Curie : l'aimantation est caractérisée par la force qui attire un échantillon placé dans un champ magnétique non uniforme: il s'agit d'une balance magnétique associée à un pyromètre à dilatation:les déviations des deux organes sont composées en un diagramme par le jeu d'un seul mi--roir mobile autour de deux axes rectangulaires.

II.1.Déterminations des températures de Curie ferromagnétiques

a) Description de l'appareil (Figure 5)

Le cylindre échantillon E, enfermé dans le tube de silice T_2, est pla--cé dans le champ d'attraction de l'aimant permanent A. Le tube T_2 est soudé au tube T_1 du pyromètre,qui forme un bras du fléau de la balance. Ce fléau, suspen--du par 2 paires de fils en V, s'incline autour de l'axe horizontal XX' d'un an--gle proportionnel à la force exercée par l'aimant sur l'échantillon. Un amor--tisseur supprime les oscillations et un contrepoids permet de régler l'incli--naison initiale du fléau. Quand , au moyen du four électrique,(non représenté) on fait croitre simultanément la température de l'échantillon E et de l'étalon pyrométrique P , la dilatation de ce dernier transmise par une tige de silice et un coulisseau, fait tourner le levier optique L autour de l'axe YY'.

En même temps , l'inclinaison du fléau se modifie suivant les changements ther--miques du magnétisme de l'échantillon. Ce double mouvement du miroir concave M détermine le tracé photographique de la courbe " aimantation - température ".

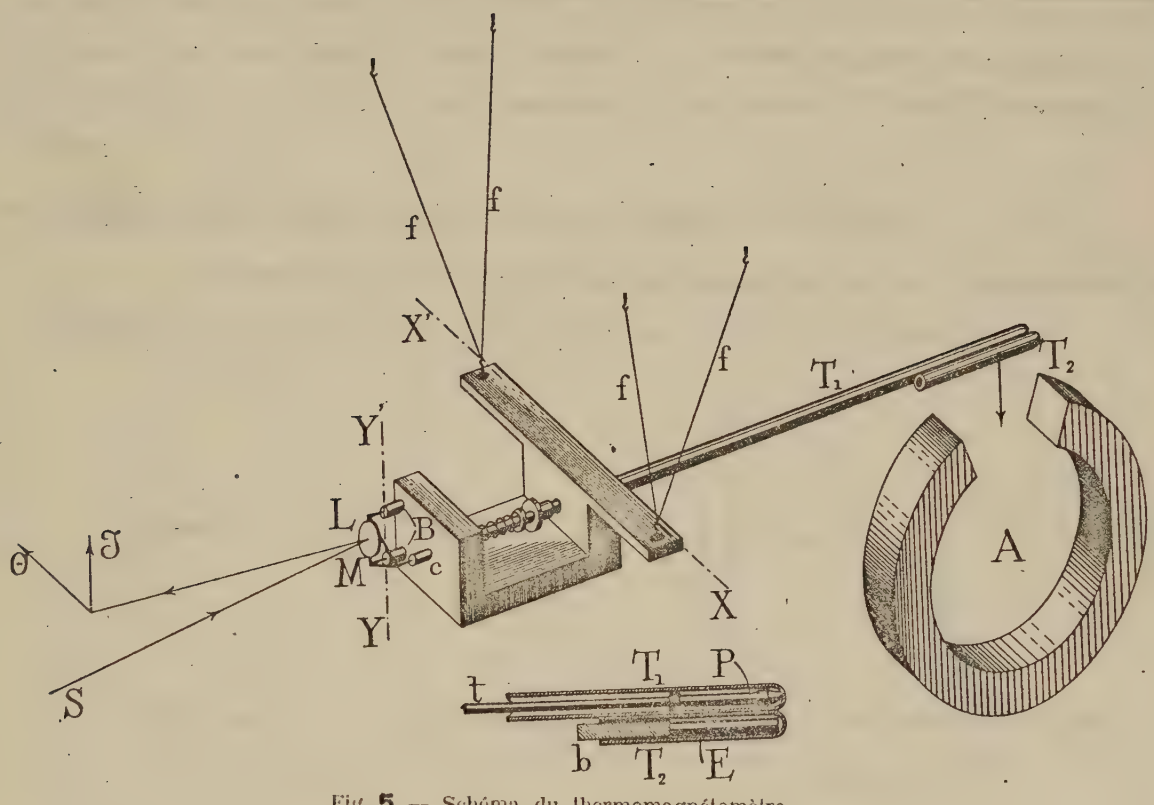


Fig. 5 — Schéma du thermomagnétomètre.

b) Cycles thermomagnétiques

Nous avons fait subir à chacun de nos alliages le cycle thermique suivant :

- chauffage jusqu'à 900°C (dans le domaine γ pour tous les al--liages).
- refroidissement jusqu'à la température ambiante .

(vitesse de chauffage et de refroidissement :300°/heure).

De plus , pour les alliages à 14,91 % et 17,44 % de Mn , dont la structure contient une importante quantité de phase γ retenue, nous avons pro--longé le refroidissement jusqu'à - 120°C , puis réchauffé l'éprouvette jusqu'à la température ambiante. Ce cycle complémentaire avait pour but de vérifier à nouveau si un traitement à basse température amènerait une destabilisation de la phase γ , c'est à dire sa transformation en phase α (ou α')ferromagné--tique.

c) Détermination des points de Curie (Planches VII et VIII)

L'allure générale des courbes thermomagnétiques est représentée par la figure 6 ci-dessous (6 a : en champ nul - 6 b : avec champ)

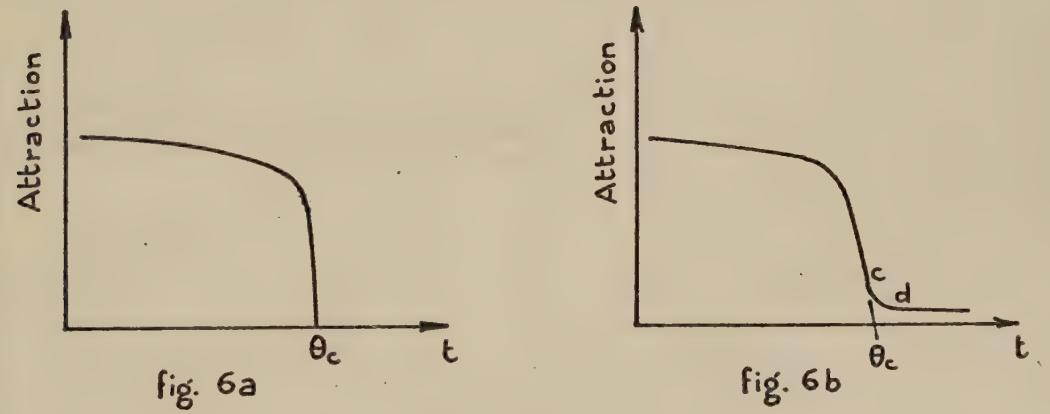
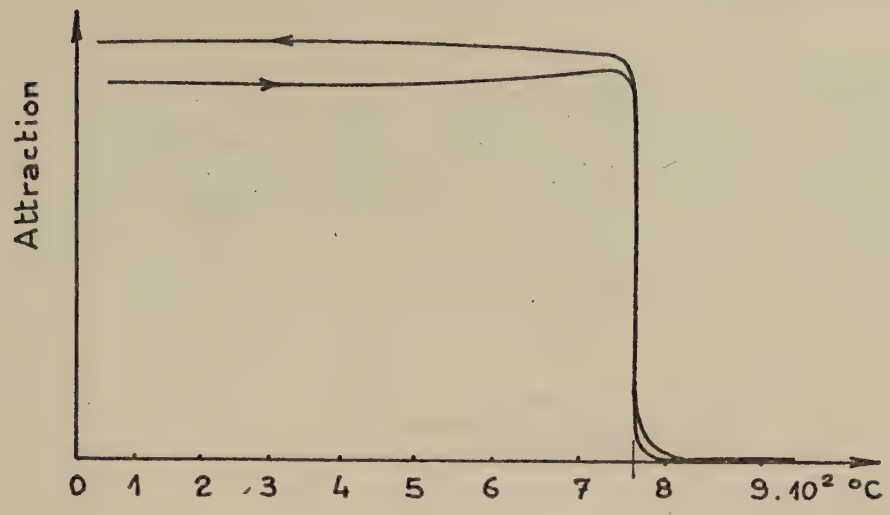


Figure 6

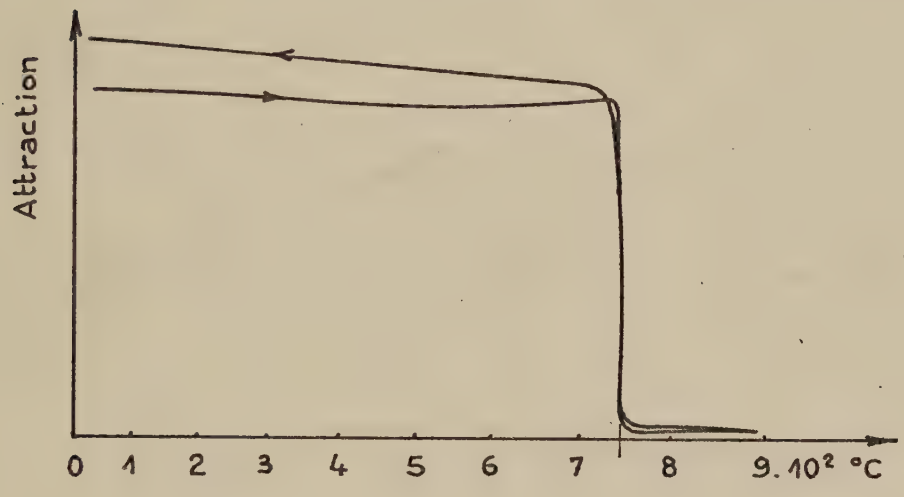
On remarque , vers les faibles valeurs de l'attraction , l'effet pro--pre causé par le champ de l'aimant qui amène la courbe asymptote à l'horizonta--le (arc cd) et suffit à saturer l'échantillon alors que le champ interne s'é--vanouit sous l'effet de l'élévation de la température.

La température de Curie est déterminée conventionnellement par le point de rencontre de la tangente à la courbe en son point d'inflexion avec l'axe des températures. Elle est estimée à $\pm$ 2°C.

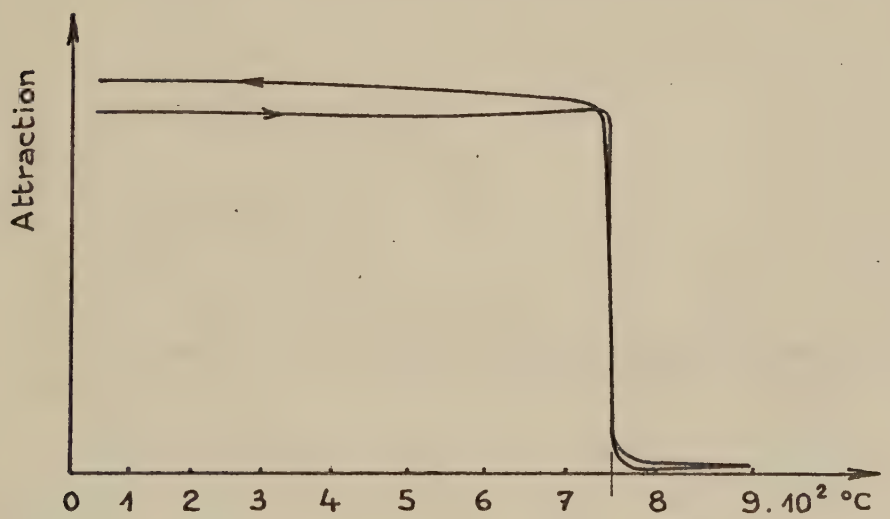
PLANCHE VII DIAGRAMMES THERMOMAGNETIQUES



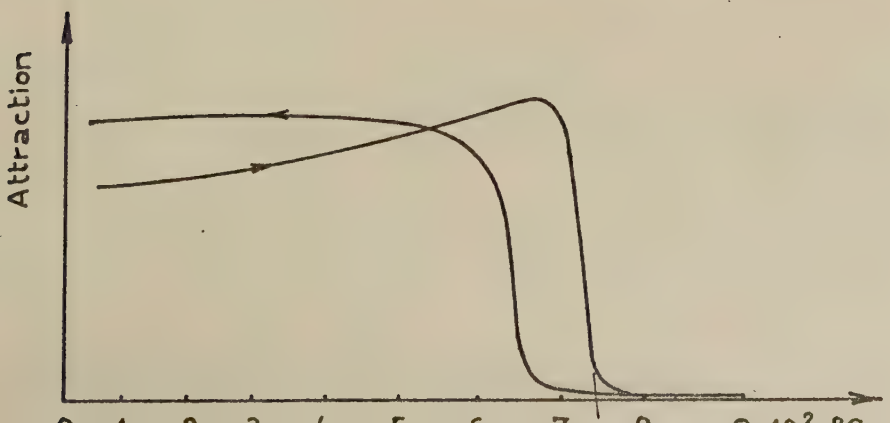
Mn 0,42%



Mn 0,88%

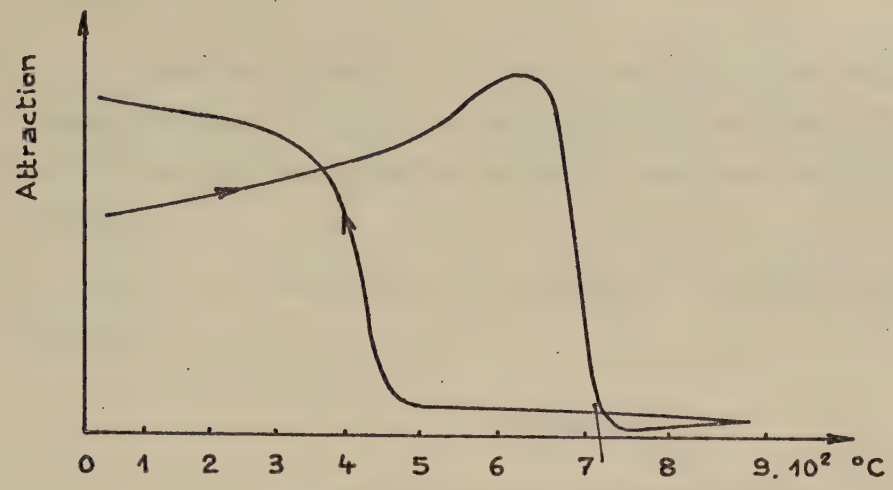


Mn 1,87%

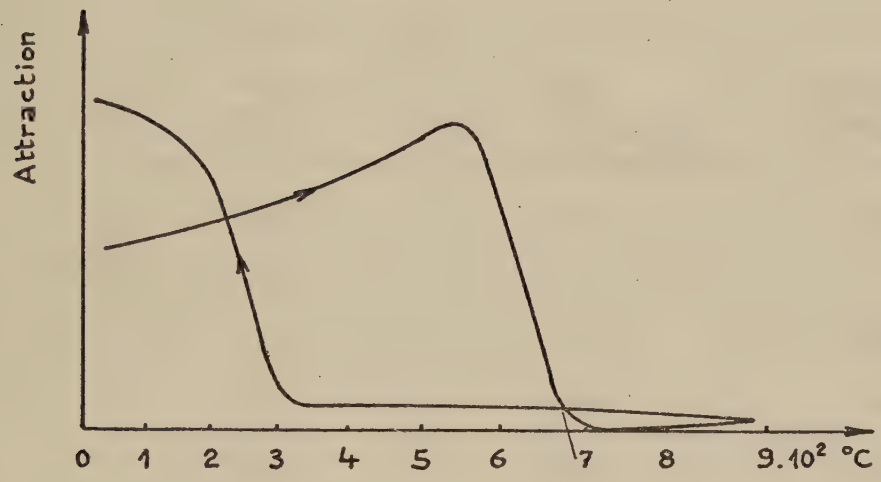


Mn 3,15%

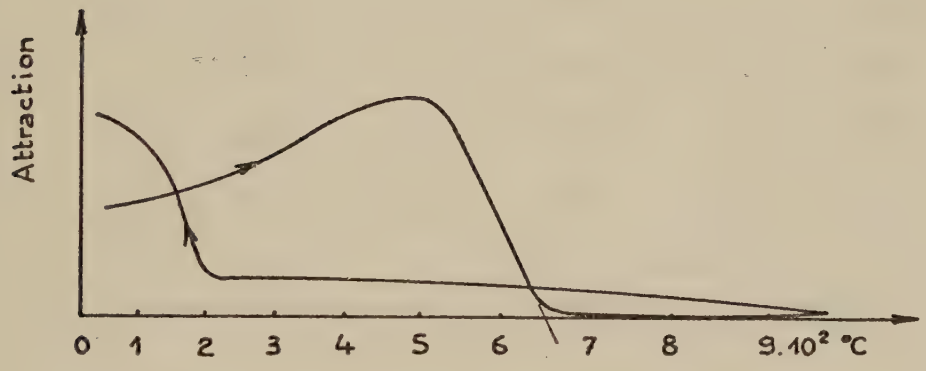
PLANCHE VIII DIAGRAMMES THERMOMAGNETIQUES



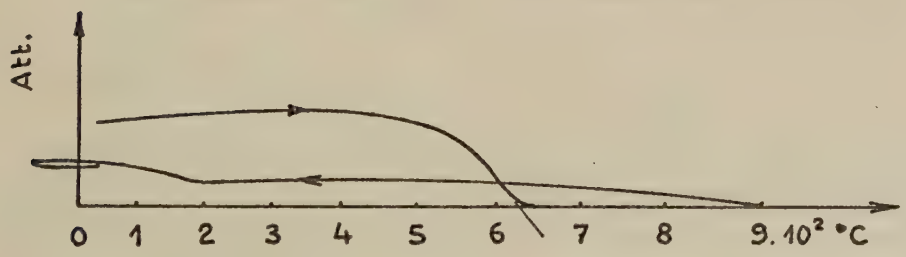
Mn 5,89%



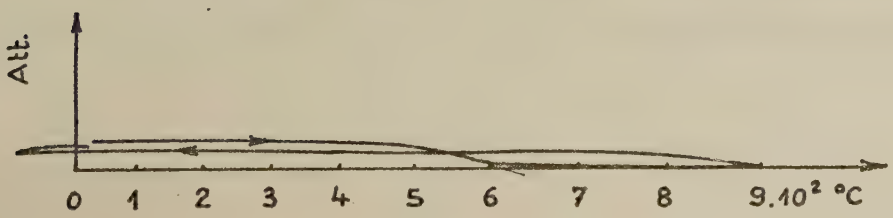
Mn 8,83%



Mn 11,47%



Mn 14,91%



Mn 17,44%

Un autre point singulier à considérer est la température de retour du ferromagnétisme au refroidissement qui doit être interprétée en liaison avec les modifications structurales que nous avons mises en évidence par dilato--métrie .

Nous avons rassemblé les valeurs ainsi obtenues dans le tableau II ci-après :

TABLEAU II

Points de Curie ferromagnétiques

teneur Mn %	θ_c (°C)	retour du ferromagnétisme (°C)
0,42	769	770
0,88	762	770
1,87	753	765
3,15	740	660
5,89	715	462
8,83	685	313
11,47	660	212
14,91	627	181
17,44	602	-

Nous ferons à leur sujet , les remarques suivantes :

C_1. <u>températures de Curie</u>

S'il ne se pose aucun problème en ce qui concerne la détermination des températures de Curie pour les quatre premiers alliages dont le domaine mono--phasé α se prolonge suffisamment au delà de ces températures , il n'en est pas de même pour les suivants . En effet , pour ces derniers la température de Curie se situe dans l'intervalle de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. On observe

donc une décroissance de l'attraction dûe pour une part à la diminution de la proportion de phase ferromagnétique et pour une autre part à l'intensifi--cation du désordre magnétique . On serait donc en droit d'émettre des réser--ves sur la signification de ces températures ainsi obtenues . Cependant,une confrontation de celles-ci et des températures de fin de transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ montre en fait que la perte totale du magnétisme est réalisée très sensible--ment avant la disparition complète de la phase ferromagnétique , en consé--quence de quoi nous considérons que les températures mesurées sur les dia--grammes définissent correctement les points de Curie ferromagnétiques.Seule, la température que l'on pourrait déterminer pour le dernier alliage à 17,44 % de Mn serait entachée d'une grande incertitude : aussi en donnons-nous une valeur extrapolée .

C_2. Température de retour du ferromagnétisme

Ces températures coincïdent sensiblement avec les températures de trans--formation au refroidissement $\gamma \rightarrow \alpha$ que nous avions appréciées par dilato--métrie . Donc le retour du ferromagnétisme est la conséquence de la réappari--tion de la phase ferromagnétique.

On notera au passage que , pour les deux derniers alliages refroidis à - 120°C , puis réchauffés , la phase γ retenue reste bien en l'état et ne se transforme pas en phase magnétique , ainsi que nous l'avions déjà vérifié préa--lablement à ces mesures .

C_3. Morphologie des courbes

On peut être étonné de voir que la courbe de chauffe présente une allure ascendante dès le début du chauffage , pour tous les échantillons . Ce phéno--mène est particulièrement accentué pour les alliages à 3,15 - 5,89 - 8,83 et 11,47 % de Mn . L'attraction passe par un maximum peu avant la chute au point de Curie . Cet aspect des enregistrements est relativement courant et a été observé dans de très nombreux alliages . On peut l'attribuer à deux causes :

a) l'hystérésis magnétique : placé dans le champ de l'aimant,l'échan--tillon prend une aimantation inférieure à celle qu'on observerait si l'hysté--résis n'existait pas , et n'acquiert son aimantation que progressivement.Com--me cette hystérésis se détruit par chauffage la courbe de retour se place au dessus de la courbe d'aller.

b) l'anisotropie magnétique:dans la zone de températures proches de la température de Curie , on constate une forte atténuation de l'anisotropie magnétique (18) se traduisant dans l'expérience par un accroissement de la force d'attraction qui passe ainsi par un maximum avant la chute au point de Curie.

C.4. Commentaires

La figure 7 représente les variations de θ_c en fonction de la composi--tion de l'alliage : la température de Curie décroit linéairement avec la con--centration de l'alliage en manganèse .

Cette même courbe a été insérée dans un ensemble de courbes qui illustre les variations de θ_c pour un certain nombre d'alliages de fer avec la plupart des éléments de la première série de transition (Figure 8) .

On remarque en particulier que les déterminations de FALLOT (4) qui con--duisent à une décroissance rapide de θ_c en fonction de la teneur en manganèse (environ - 15° C pour 1 % de manganèse ajouté au fer) sont en désaccord avec nos propres mesures.Par contre des mesures plus récentes obtenues par ARAJS (5) sur des alliages dilués (Mn $\leq$ 2,5 %) conduisent à des valeurs tout à fait compara--bles aux nôtres.

II.2. Interprétation

Une explication à caractère qualitatif de la décroissance de la tempéra--ture de Curie , peut être proposée avec DEHLINGER (17). On sait que la tem--pérature de Curie permet une évaluation de l'énergie d'échange qui lui est très sensiblement proportionnelle $E \sim kT_c$.Cette transition ferro-paramagné--tique s'effectue lorsque l'augmentation d'entropie dûe au désordre des moments magnétiques compense l'énergie d'échange qui tend à réaligner ces derniers.Donc, le fait que la température de Curie s'abaisse lorsque la concentration en manga-nèse croît,est le signe que l'énergie d'échange décroît.

Or cette énergie d'échange se compose théoriquement de trois termes : $W_{Fe.Fe}$, W_{Mn-Mn} , W_{Fe-Mn} . Dans le cas des alliages dilués , on peut négliger le second terme et ne considérer que les interactions entre atomes de fer d'une part et entre atomes de fer et manganèse d'autre part.

Pour inverser son moment , un des atomes de fer proche voisin d'un atome de manganèse , doit effectuer un travail suffisant pour surmonter non seulement l'interaction d'échange fer-fer, mais aussi l'interaction fer-manganèse ; par

suite , si l'interaction fer-manganèse est plus faible que l'interaction fer-fer , la température de Curie doit décroître lorsqu'on ajoute du manganèse au fer ; c'est ce qu'on observe effectivement.

Par contre , si l'interaction pour les moments fer-soluté est plus grande que l'interaction pour les moments fer-fer ,la température de Curie doit s'élever : c'est ce qui est observé dans les alliages fer-vanadium par exemple.

Les études théoriques menées à partir de l'hypothèse du champ moléculaire de WEISS , et dans l'approximation des moments magnétiques localisés conduisent à l'expression suivante pour la température de Curie ferromagnétique d'une subs-tance pure :

$$T_c = \frac{2 z S (S+1) J}{3k}$$

dans laquelle

- z est le nombre de proches voisins en interaction (8 pour la struc-ture c.c.)
- S le nombre quantique de spin total
- J le paramètre d'interaction d'échange pour les plus proches voisins.
- k la constante de Boltzmann

Pour une solution solide magnétique dans laquelle le soluté est constitué d'atomes " non magnétiques " le même modèle conduit à (36) :

$$T_c = (1 - c)\, T_{c\,Fe} \qquad (c = \text{concentration en soluté})$$

or il se trouve que les alliages que nous étudions suivent assez bien cette rela-tion ; mais il ne s'agit évidemment que d'une coïncidence , et aucun des tra-vaux récents sur le sujet n'a réussi à établir une relation précise entre la température de Curie ferromagnétique et la concentration de l'alliage en soluté.

Nous conclurons avec S.ARAJS (5) : " il apparait d'une manière précise que le comportement des alliages dilués du fer est plus compliqué que ce à quoi on aurait pu s'attendre " .

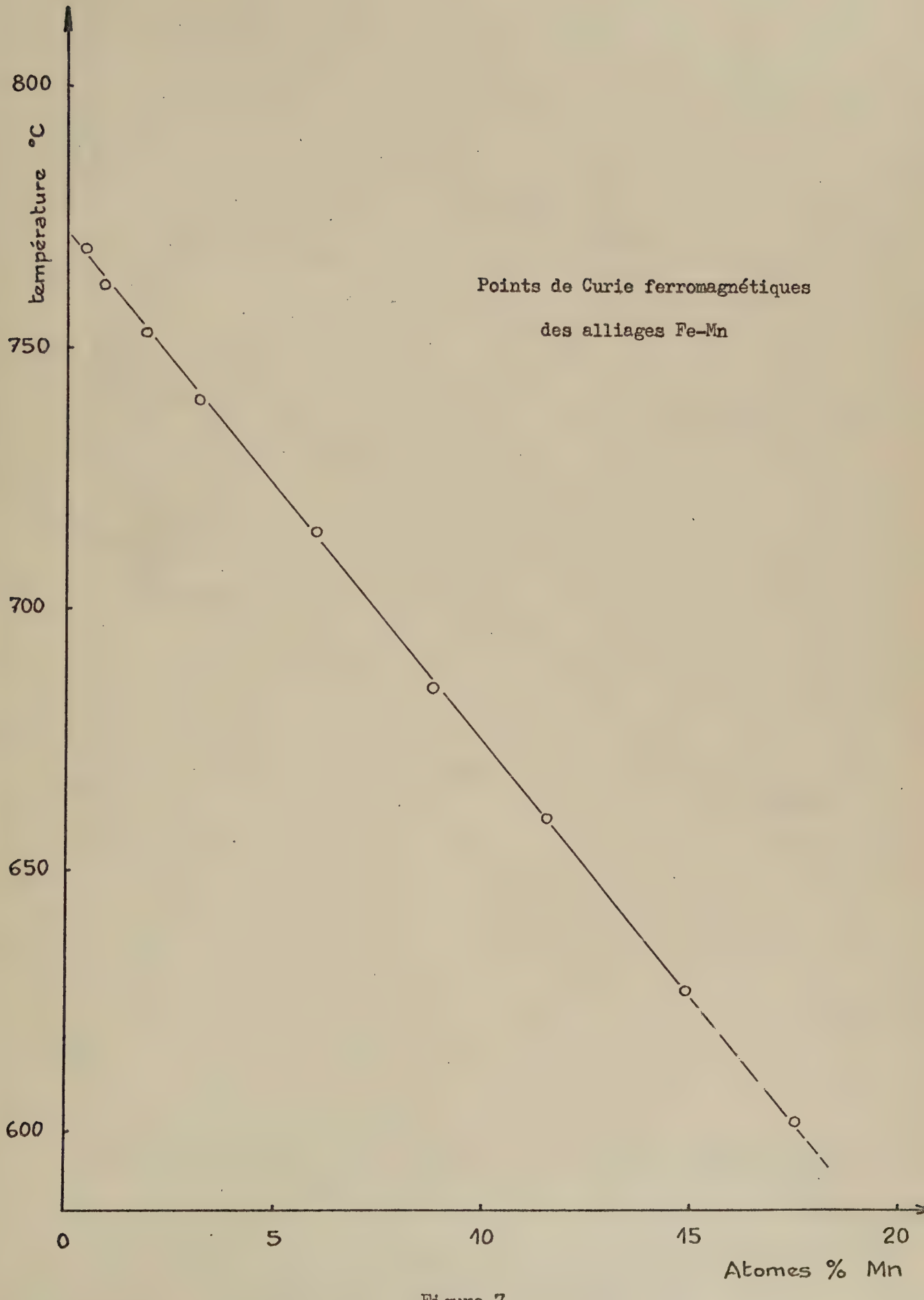

Points de Curie ferromagnétiques
des alliages Fe-Mn
800
750
700
650
600
température °C
0
5
10
15
20
Atomes % Mn

Figure 7

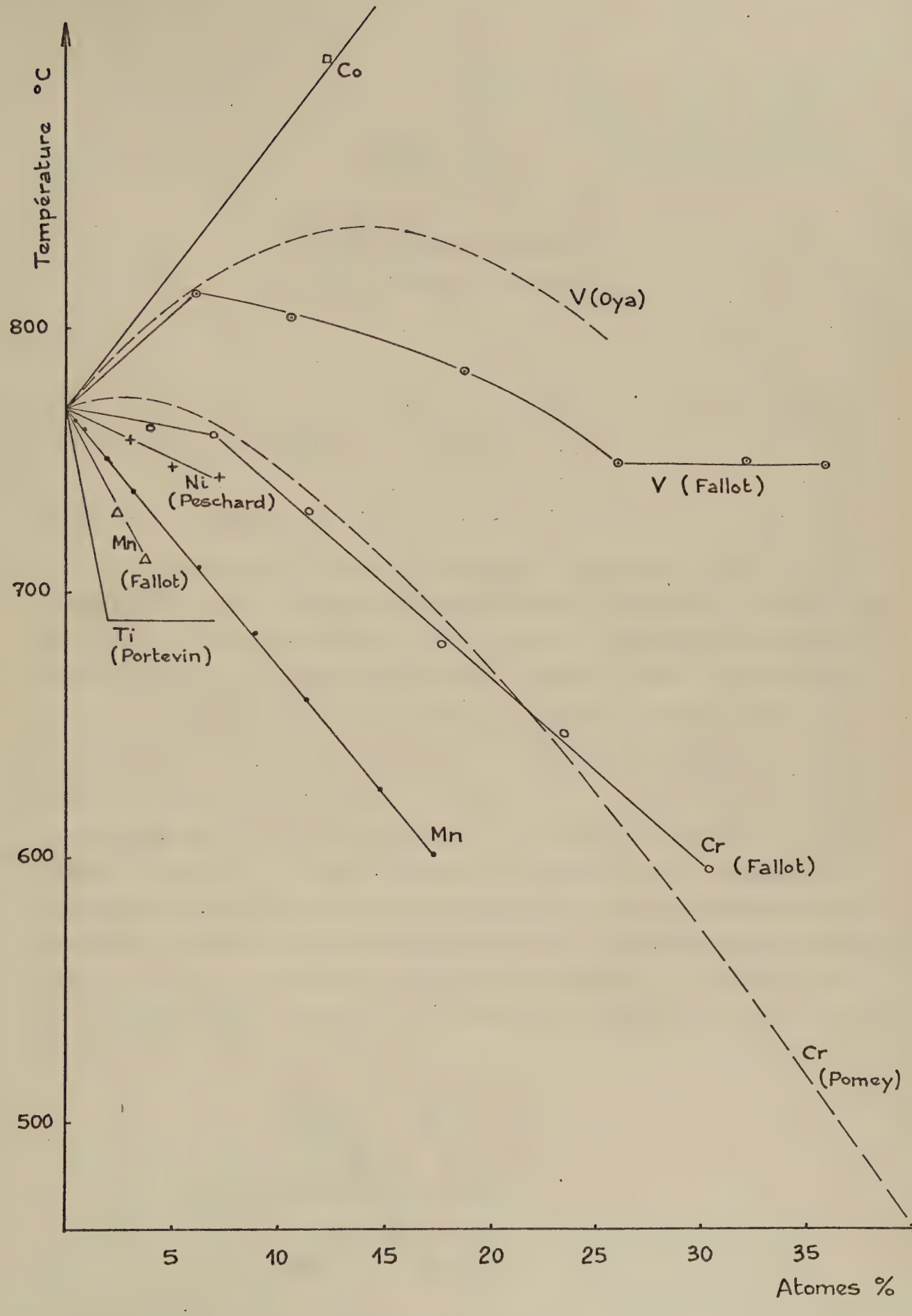


Figure 8

Températures de Curie des alliages du fer
avec les métaux de transition

Chapitre III

LES MOMENTS ATOMIQUES

Pour déterminer les moments des alliages , nous avons utilisé la méthode dynamique d'arrachement , couramment pratiquée .

a) Principe (figure 9)

L'échantillon , de forme ellipsoïdale , initialement placé au cen-tre et sur l'axe de l'entrefer d'un électroaimant , est extrait rapidement et amené hors du champ à l'intérieur et sur l'axe de l'une des pièces polaires où le champ est nul. La variation du flux ainsi produite, induit dans une bobine une quantité d'électricité Q proportionnelle à l'aimantation spécifique σ et mesurée au galvanomètre balistique ; la sensibilité de l'appareil est ajus-tée à l'aide d'une résistance . En fait , on utilise , en opposition avec la bobine de mesure , une bobine dite de compensation , calculée de sorte qu'une variation de champ de l'électroaimant ne produira aucune déviation du galvano-mètre . Par contre , la force électromotrice produite par l'arrachement de l'échantillon est différente dans les deux bobines , d'où une déviation du gal-vanomètre proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.Cette disposi-tion a pour but d'éliminer des fluctuations du champ de l'électroaimant qui pourraient provoquer les déviations intempestives du galvanomètre susceptibles de perturber fortement les mesures.

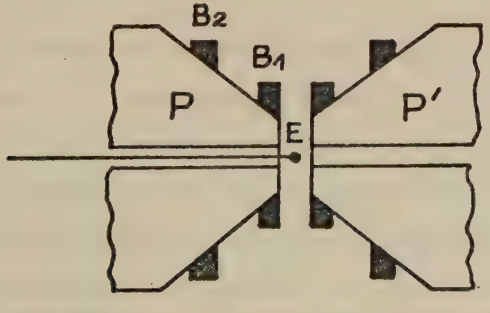


Figure 9 .Méthode d'arrachement

E échantillon - PP' pôles de l'électroaimant
B_1 bobine captrice - B_2 bobine compensatrice

L'électroaimant sur lequel les mesures ont été pratiquées au labo-
-ratoire P.WEISS de l'Institut de Physique de l'Université de STRASBOURG est alimenté par une dynamo à tension stabilisée , et permet d'obtenir un champ dans l'entrefer , voisin de 30 k.Oe.

b) Corrections à apporter aux mesures.

b_1) correction d'extraction à l'infini. Cette correction est toujours très faible mais dans le cas présent , elle n'est pas à envisager , puisque le champ à l'intérieur des pièces polaires est rigoureusement nul.

b_2) correction d'images magnétiques

l'échantillon induit des charges magnétiques fictives et la répartition des lignes de flux est modifiée par rapport à ce qu'elle serait dans un champ magnétique uniforme. Ce phénomène nécessite des corrections qui sont difficiles à faire et qui peuvent entrainer une certaine imprécision. Néanmoins on peut évaluer cette correction par comparaison de la déviation réelle du galvanomètre pour une bobine échantillon de moment magnétique connu avec la déviation théorique dûe au champ dans l'entrefer .

Dans les conditions particulières de l'expérience où l'extraction se fait à l'intérieur des pièces polaires , ces corrections restent toujours très petites.

c) Eprouvettes - champ démagnétisant

Les éprouvettes sont des ellipsoïdes de 4 mm × 8 mm. Le champ démagnétisant est uniforme et le facteur de forme peut être aisément calculé en fonction du rapport m = grand axe/petit axe. (18)

Dans ce cas N = 2,18

d) Manipulation - précision des mesures

Pour chacun des échantillons , une série de mesures a été pratiquée à la température de l'hydrogène liquide (20,4°K) dans des champs croissants jusque dans le champ maximum que permet l'électroaimant.

L'extrapolation au champ infini permet d'atteindre la connaissance de σ_s avec une précision que l'on estime être supérieure au millième (*)

(×) Des mesures pratiquées sur le fer ont montré que l'augmentation de l'aimantation de 20°4K à 0°K n'est que de 0,3 ‰ en moyenne

III.1. Approche de la saturation en fonction du champ

WEISS et FORRER ont établi expérimentalement il y a longtemps que dans les champs forts , l'aimantation pouvait s'écrire :

$$M = M_s\left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \frac{c}{H^3} - \cdots\right) + \chi_o H$$

le terme $\chi_o H$ représente la variation de l'aimantation spontanée en fonction du champ. C'est une fonction croissante de la température qui ne prend d'importance qu'au voisinage du point de Curie ou dans les champs très intenses.

En ne conservant que le premier terme en $\frac{1}{H}$ on obtient cette loi sous sa forme couramment utilisée :

$$M = M_s\left(1 - \frac{a}{H}\right)$$

Par ailleurs,l'étude théorique de l'aimantation par rotation des moments dans les champs intenses conduit à une loi intellectuellement plus sa-tisfaisante de la forme :

$$M = M_s\left(1 - \frac{b}{H^2}\right)$$

L'extrapolation sera donc pratiquée graphiquement en portant en abs-cisses soit l'inverse du champ intérieur , soit l'inverse de son carré ,et en ordonnées les valeurs mesurées et corrigées de σ .On choisira la loi qui représente le mieux les variations de l'aimantation . En fait , nous avons pu constater que la loi en $\frac{1}{H}$ convenait assez bien pour tous les alliages expérimen-tés sauf le dernier , pour lequel il n'y a pas d'approche à la saturation net-te , ni en H^{-1} ni en H^{-2}. C'est pourquoi l'extrapolation que nous avons faite pour cet échantillon demeure incertaine.

Résultats (Figures 10 et 11)

La figure 10 montre les courbes de première aimantation pour les 6 premiers échantillons à structure intégralement ferromagnétiques.

La figure 11 montre les mêmes courbes pour les 3 derniers échantil-lons composés d'un mélange de phases ferro et paramagnétique.

On notera que la saturation est pratiquement atteinte à partir de 2000 Oe pour les 3 premiers alliages , à partir de 5000 Oe pour les al-liages à 3,15 et 5,89 % de Mn ,et à partir de 10 000 Oe pour l'alliage à 8,83 % de Mn.

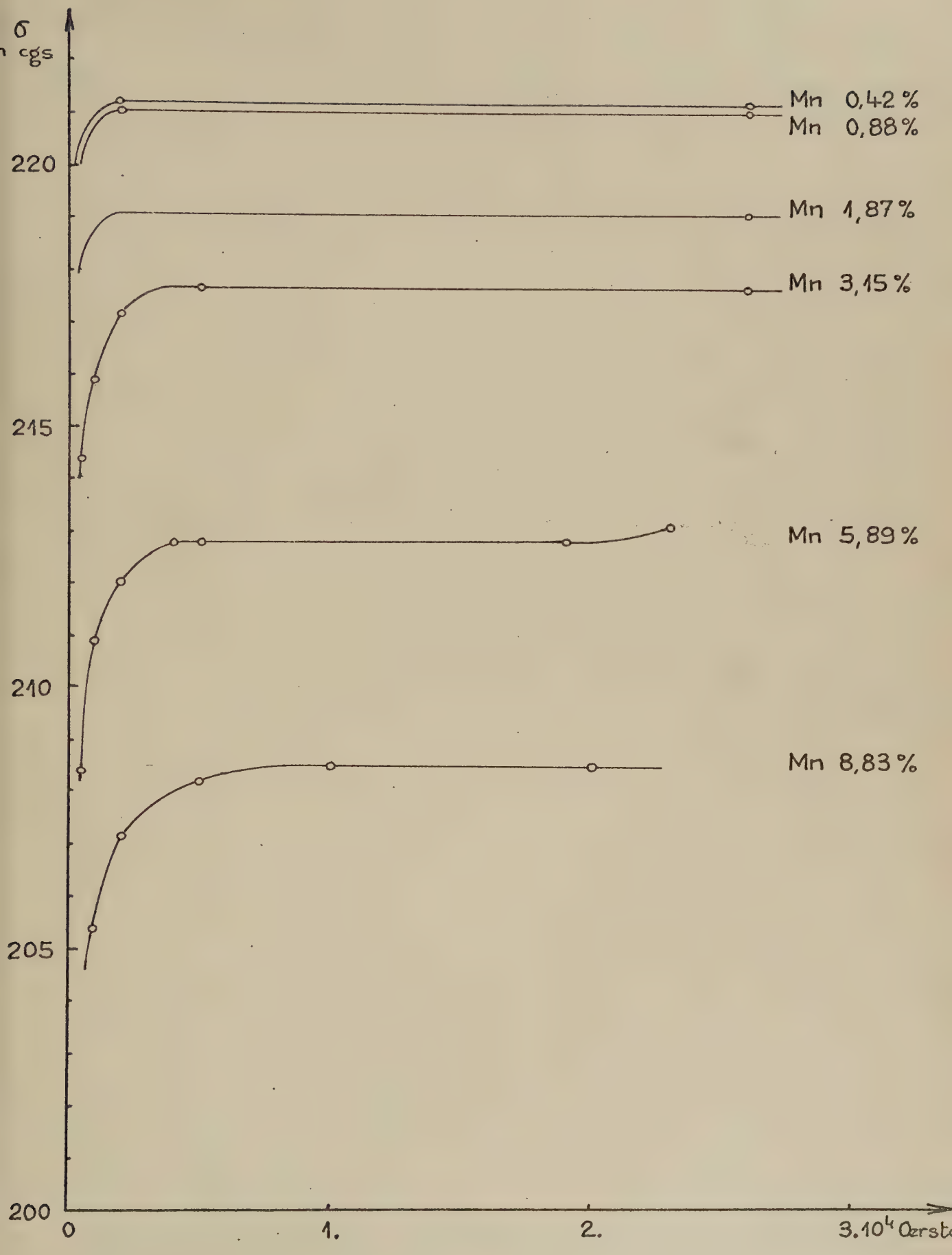


Figure 10

Courbes de première aimantation des alliages

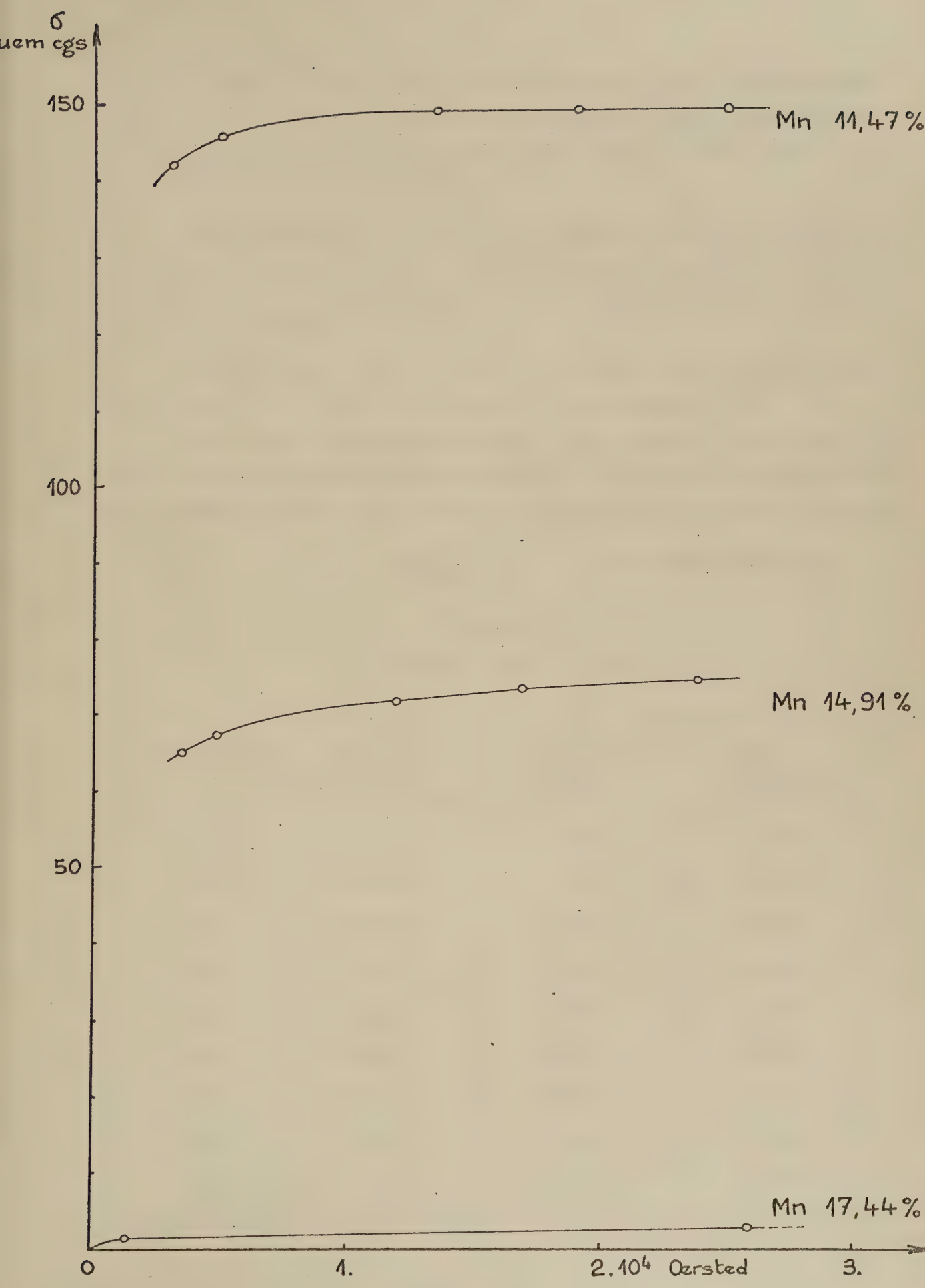


Figure 11

Courbes de première aimantation des alliages

L'allure est tout à fait différente pour les trois derniers alliages (11,47 - 14,41 - 17,44 % Mn) dans lesquels le taux de phase ferromagnétique va décroissant : la saturation n'est pas atteinte dans le champ maximum et l'ex-trapolation $H \longrightarrow \infty$ est nécessaire.

Les figures 12 et 13 montrent les graphiques d'extrapolation réalisés à partir des dernières mesures de σ pour des champs Hi supérieurs à 10 000 Oe. On voit que les points se placent assez bien sur une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées nous donne σ_s .

On remarquera , pour l'alliage à 5,89 % de Mn , la croissance anormalement rapide de σ à partir de 20 000 Oe , dûe au terme $\chi.H$.

Nous avons rassemblé dans le tableau III ci-après , les résultats des valeurs d'aimantation spécifique ainsi obtenues et les moments atomiques calculés en magnétons de Bohr pour chacun des 9 alliages selon la formule classique:

$$\mu = \frac{\sigma_s \cdot A}{5585} \qquad (A = \text{masse atomique})$$

TABLEAU III

moments à saturation des alliages

atomes % de Mn	aimantation spécifique	masse atomique moyenne	moment magnétique
0,42	221,20	55,85	2,212
0,88	221,04	55,84	2,210
1,87	219,08	55,83	2,190
3,15	217,70	55,82	2,174
5,89	212,86	55,80	2,126
8,83	208,50	55,77	2,081
11,47	151,90	55,74	1,516
14,91	73,90	55,71	0,737
17,44	3,30	55,69	0,033

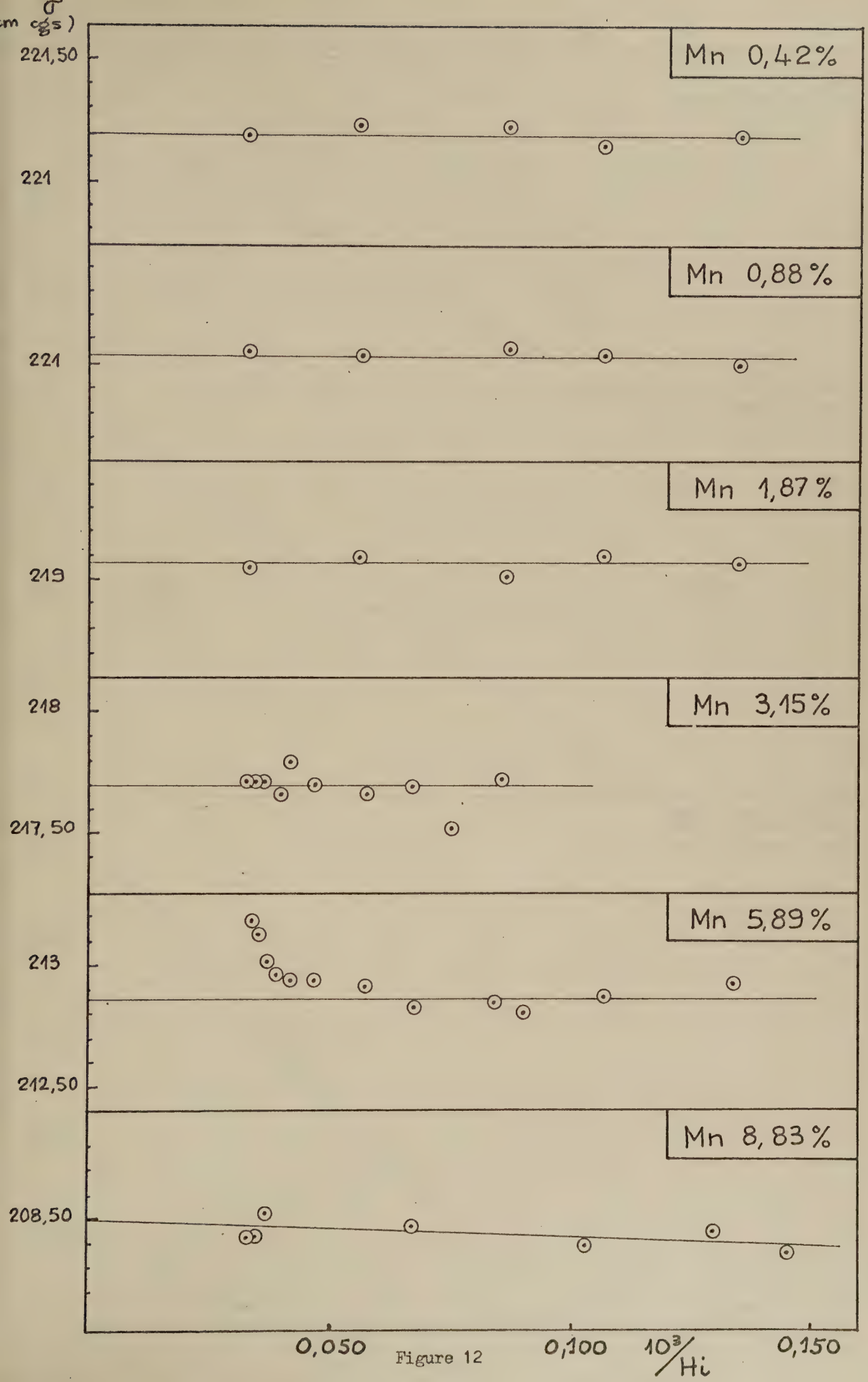

σ
(cm cgs)
221,50
221
Mn 0,42%
221
Mn 0,88%
219
Mn 1,87%
218
217,50
Mn 3,15%
213
212,50
Mn 5,89%
208,50
Mn 8,83%
0,050
0,100
0,150
10³/Hi

Figure 12

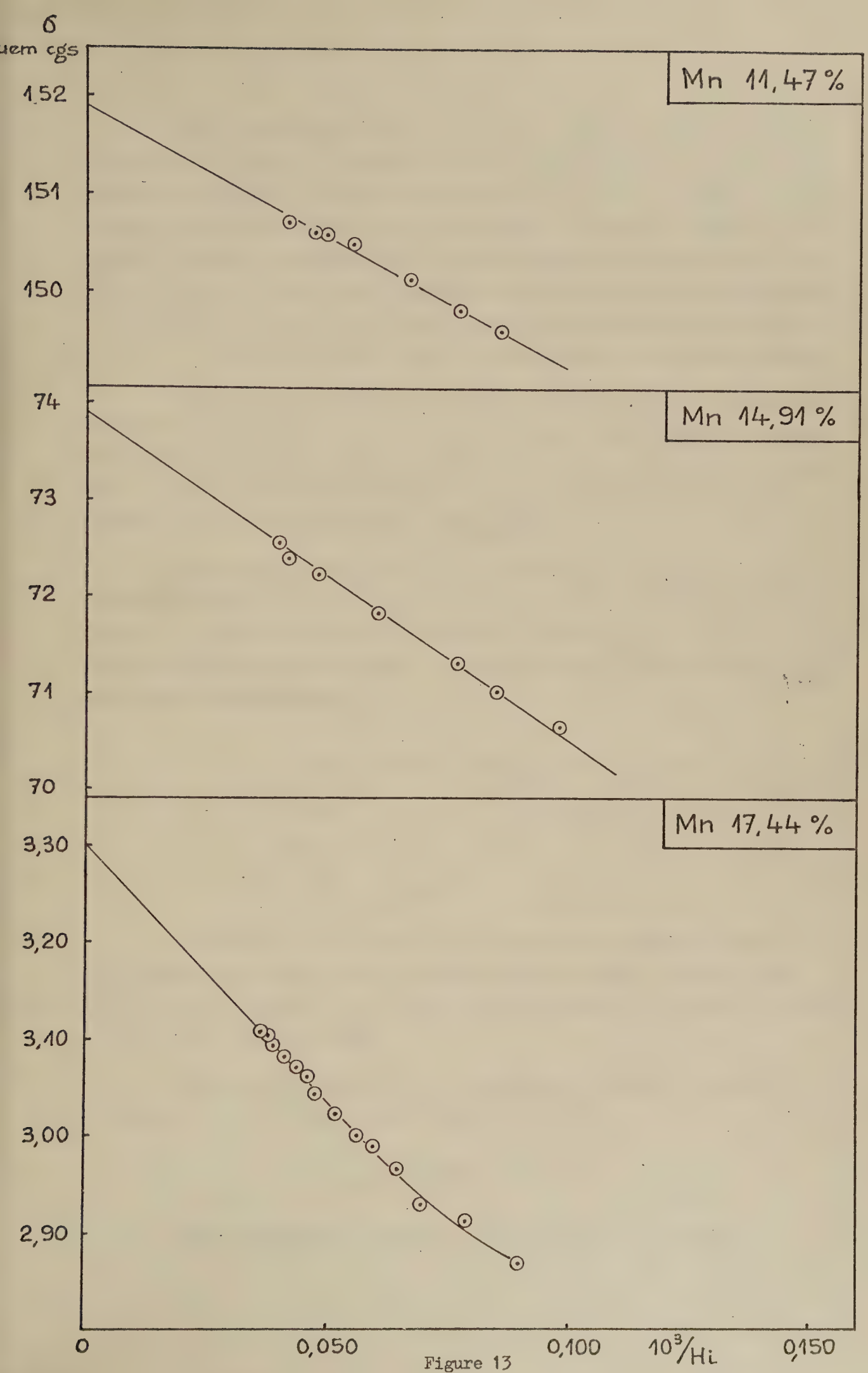

σ
uem cgs
1.52
151
150
Mn 11,47 %
74
73
72
71
70
Mn 14,91 %
3,30
3,20
3,10
3,00
2,90
Mn 17,44 %
0
0,050
0,100
10³/Hi
0,150

Figure 13

Nous avons reporté ces valeurs sur un diagramme moments/concentra-
-tion en Mn (figure 14) . Cette variation des moments avec la teneur en man-
-ganèse des alliages se compose de deux droites : l'une correspondant aux al-
-liages à structure totalement ferromagnétiques , l'autre aux alliages à struc-
-ture mixte ferro + paramagnétique ; leur intersection se situe vers 9,5 % de
Mn , valeur que l'on peut donc interpréter comme étant la teneur approximati-
-ve en deça de laquelle les alliages sont monophasés et au delà de laquelle
il apparait dans les alliages , une ou plusieurs phases non ferromagnétiques.

De plus , on constate que le moment s'annule pour une teneur en man-
-ganèse d'environ 17,6 % . Au delà de cette valeur , les alliages sont compo-
-sés uniquement de phases antiferromagnétiques . Il est intéressant à ce pro-
-pos de rapprocher ces résultats de ceux . qui ont été obtenus à partir des
mesures de taux de phases aux RX (revoir figure 4)

Nous avons enfin dessiné à plus grande échelle (figure 15) les va-
-riations du moment pour les alliages en phase α et α' et extrapolé cette
droite vers les teneurs élevées en manganèse : c'est ainsi que , pour les trois
derniers alliages à structure mixte , nous trouvons les moments suivants pour
les phases ferromagnétiques :

teneur en Mn	11,47 %	14,91 %	17,44 %
moments en μ_B	2,04	1,99	1,95

Ces valeurs sont à comparer à celles obtenues expérimentalement. Cet-
-te question sera examinée dans le prochain chapitre après que nous aurons
étudié sur un plan général , le comportement des mélanges de phases ferro magné-
-tiques et non ferromagnétiques.

Si nous admettons pour le fer un moment à saturation de 2.22 μ_B ,
l'équation de la droite représentée figure 15 , s'écrit :

$$\bar{\mu}_{(c)} = -1,55c + 2,22$$

Nous commenterons largement ce résultat en fin de chapitre .

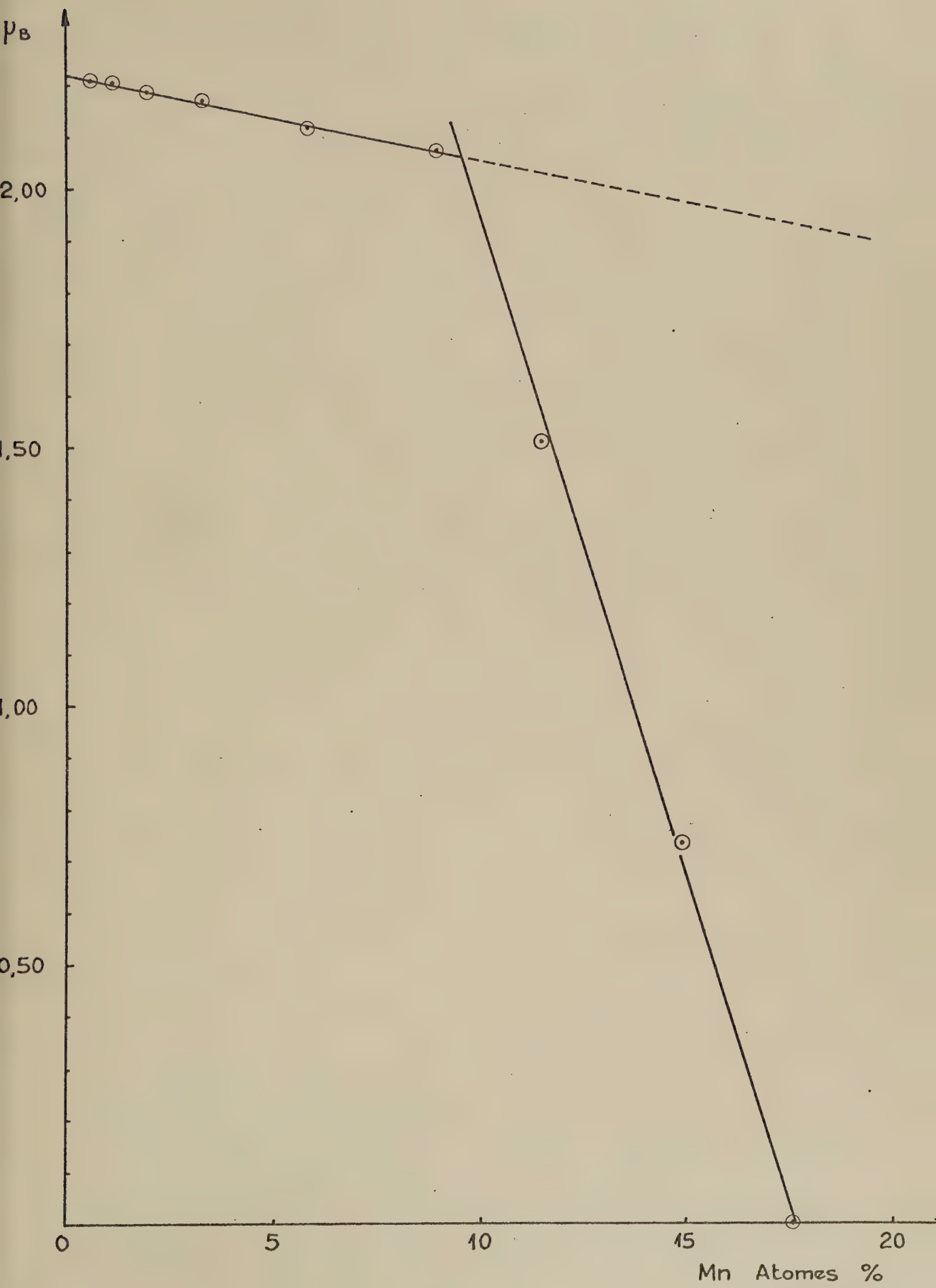


Figure 14

Droites de variation de $\overline{\sigma_s}$ avec la concentration en manganèse

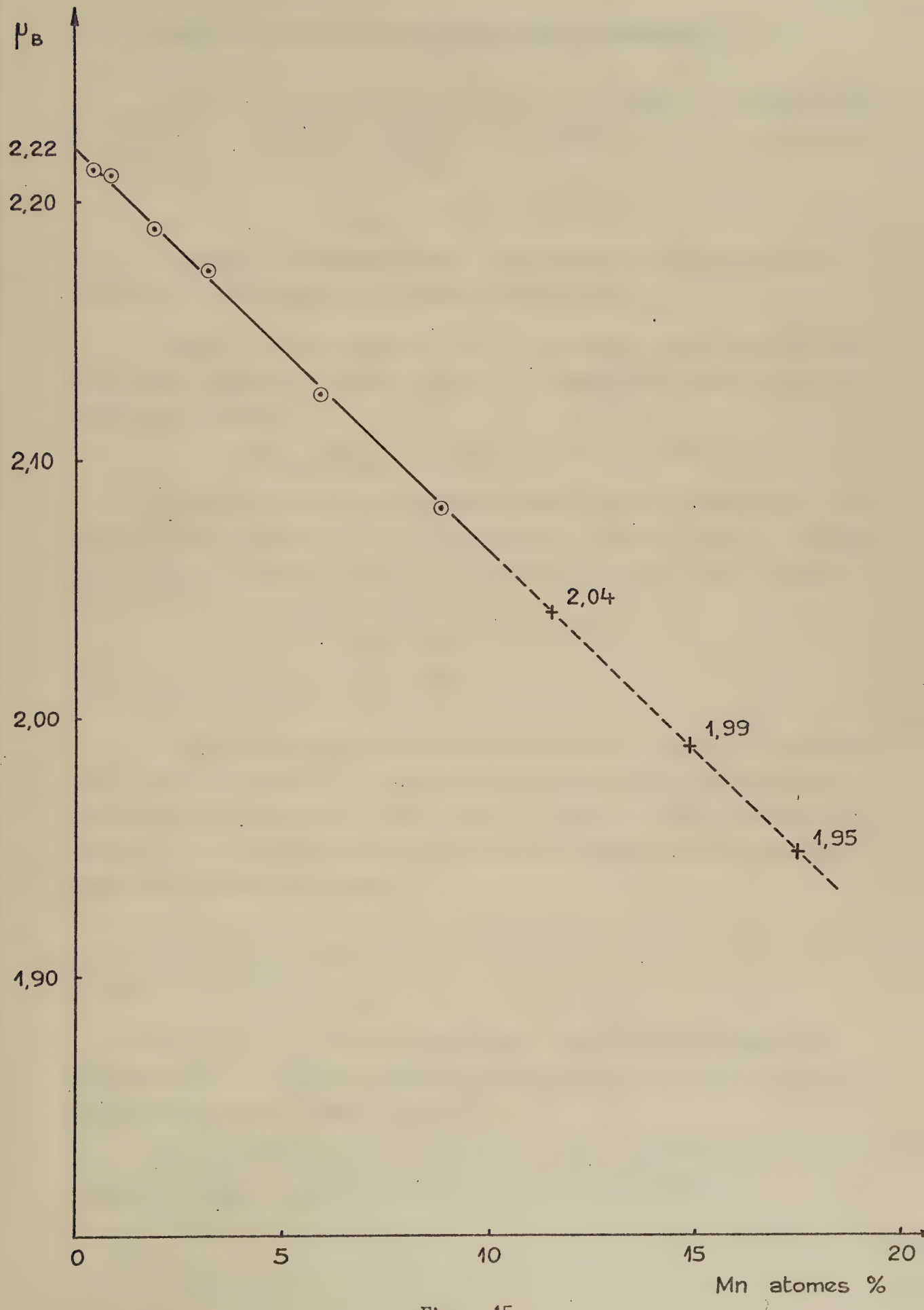


Figure 15

III.2. Approche de la saturation en fonction de la température

D'après la loi de BLOCH (19) déduite de la théorie du ferromagnétisme de HEISENBERG , l'intensité d'aimantation σ devrait suivre , en fonction de la température , une loi de la forme

$$\sigma_{H,T} = \sigma_{H,0}\,(1 - CT^{3/2})$$

Cependant , expérimentalement , on a parfois trouvé que cette loi d'approche à la saturation était plutôt linéaire en T^2.

Enfin , par une étude détaillée des interactions entre ondes de spin, DYSON (20) a montré qu'à basse température , l'aimantation pouvait être représentée par la série :

$$M_{(T)} = M_{(0)} - A_0 T^{3/2} - A_1 T^{5/2} - A_2 T^{7/2} - BT^4 + \ldots$$

Le calcul et l'analyse de résultats expérimentaux montrent que le rapport $\frac{A_1}{A_0}$ est inférieur à 10^{-3} . Par conséquent , les variations de l'aimantation à basse température , peuvent être exprimées avec une bonne approximation par la relation :

$$M_{(T)} = M_{(0)}\,(1 - A_0 T^{3/2})$$

expression qui rejoint la loi de BLOCH.

L'étude thermomagnétique a été effectuée dans des champs extérieurs de 17500 , 21800 et 26500 Oe, et les mesures de moment ont été pratiquées aux températures suivantes : 240 - 150 - 100 - 50 - 20 - 4 - (°K) . La méthode utilisée a été , comme pour les déterminations de l'aimantation en fonction du champ , la méthode d'arrachement .

Nous avons expérimenté sur 3 alliages monophasés en α' et 1 alliage triphasé $\alpha' + \gamma + \varepsilon$

On constate que , pour chacun d'eux , la variation du moment est linéaire en $T^{3/2}$. La figure 16 illustre cette relation pour les mesures faites dans le champ le plus élevé (26 500 Oe).

Un comportement analogue a été relevé par H.YAMAUCHI et al (6) avec des pentes de droites comparables à celles que nous avons observées .

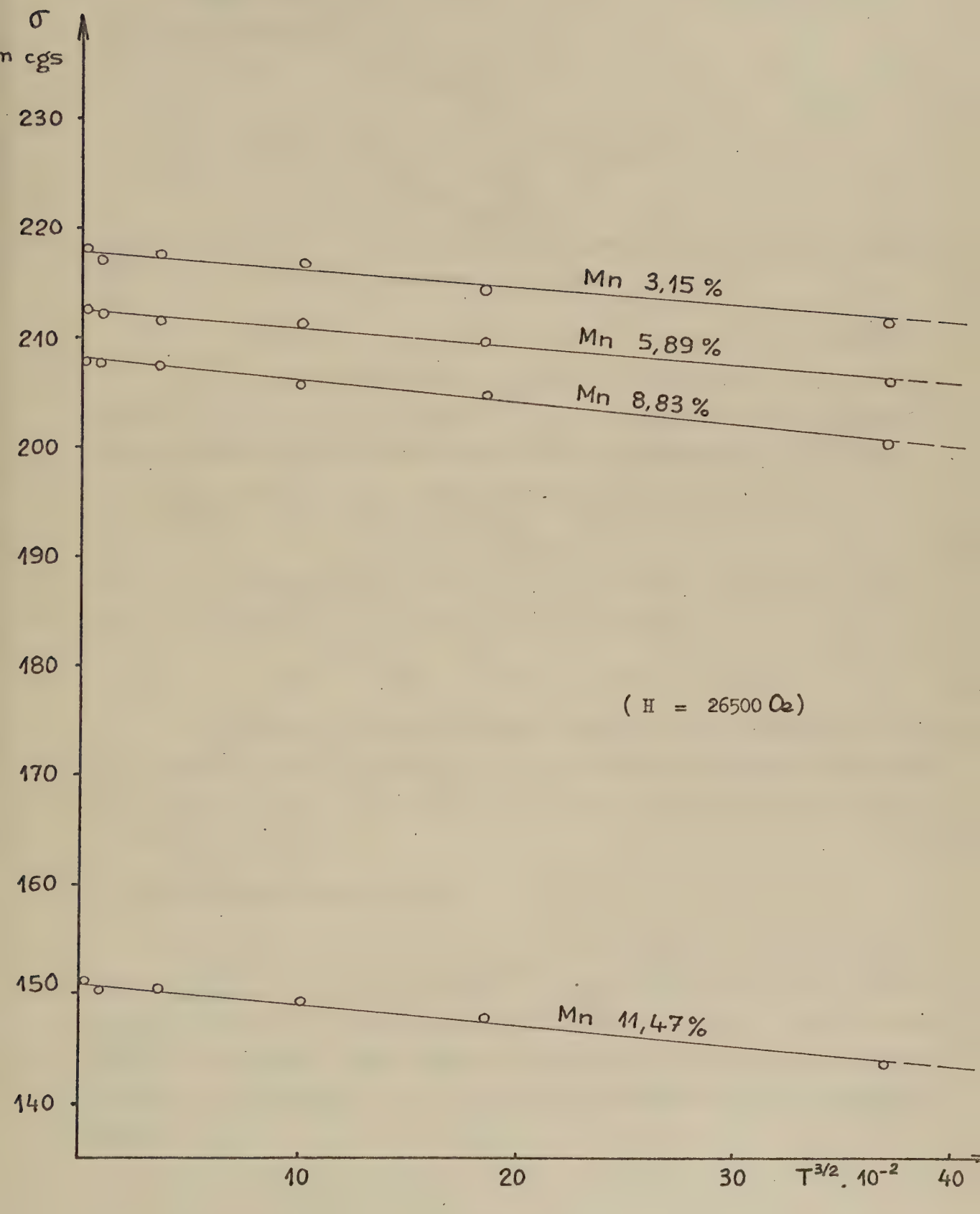


Figure 16

Approche de la saturation au zéro absolu

Nous pouvons , à partir de ces droites , calculer le coefficient C de la loi de variation de σ :

$$C = \frac{\alpha}{\sigma_{H,0}}$$

α étant la pente de la droite d'extrapolation , soit :

$$\frac{\sigma_{H,0} - \sigma_{H,T}}{T^{3/2}}$$

ce qui nous conduit aux valeurs respectives suivantes , pour les 4 alliages , dans l'ordre des teneurs croissantes en manganèse :

$6,9.10^{-6}$ $7,8.10^{-6}$ $8,8.10^{-6}$ $12,1.10^{-6}$ degré$^{-3/2}$

Or , la valeur expérimentale de cette constante pour le fer pur est estimée à $(3,4 \pm 0,2). 10^{-6}$ degré$^{-3/2}$ (21). On constate donc une augmentation progressive de cette valeur avec la teneur en manganèse de l'alliage.

Comme d'autre part , cette constante s'exprime par la relation

$$C = \frac{2,61}{S}\left(\frac{k}{8\pi JS}\right)^{3/2}$$

On peut déterminer les valeurs de J pour chacun des 4 alliages expérimentés . En posant S = 1 on obtient alors respectivement :

18,1 16,6 15,4 12,4 m.e V

On observe donc une décroissance du moment J de l'interaction d'échange. Les 3 premières valeurs , correspondant à des alliages intégralement monophasés s'alignent assez bien , et nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par YAMAUCHI et al (6).

III.3. Commentaires et interprétations

Nous commenterons la courbe $\bar{\mu}_{(c)} = f$ (Mn % atomes) limitée aux alliages intégralement ferromagnétiques : la figure 17 illustre les variations du moment en fonction de la concentration en élément d'alliage pour Fe/Mn(3 courbes), Fe/Cr , et Fe/V. Nous y avons ajouté la courbe dite de simple dilution. Ces variations et les conditions de leur mesure sont rassemblées dans le tableau IV ci-après.

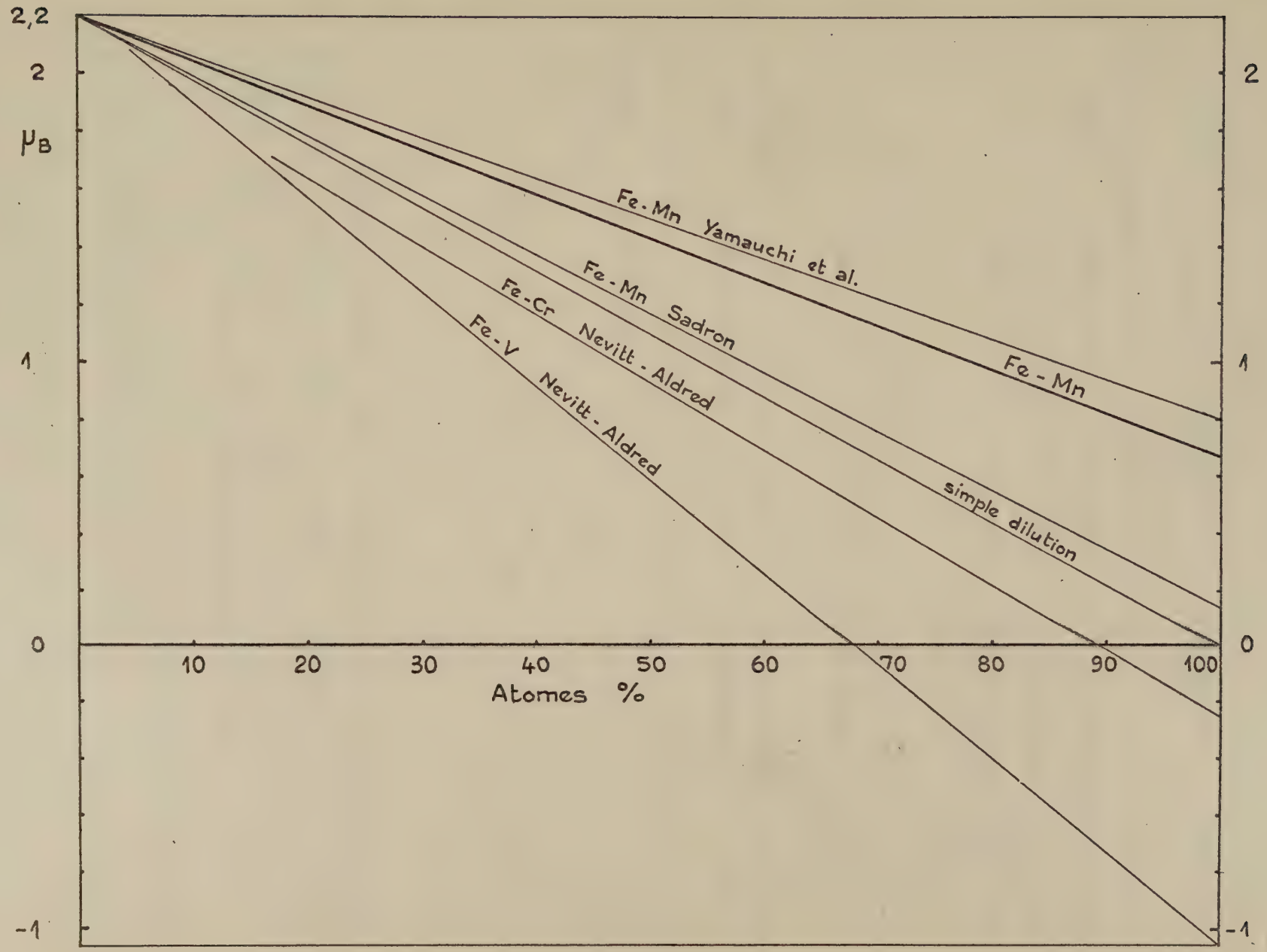

2,2
2
μ_B
1
0
-1
2
1
0
-1
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Atomes %
Fe-Mn Yamauchi et al.
Fe-Mn Sadron
Fe-Cr Nevitt-Aldred
Fe-V Nevitt-Aldred
Fe-Mn
simple dilution

Figure 17

TABLEAU IV

alliage	$\bar{\mu} = f(c)$	intervalle de mesure (concentration Mn%)	structure de l'alliage	Auteur
Fe-Mn	$-2,08c + 2,22$	0,24 - 3,91	α (α') désordonné	SADRON (1935)
	$-1,417c + 2,217$	1,72 - 11,1	α (α') désordonné	YAMAUCHI et al (1974)
	$-1,55c + 2,22$	0,42 - 8,83	α (α') désordonné (ordre à courte distance ?)	Présent travail (1974)
Fe-Cr	$-2,36c + 2,11$	17,7 - 67,8	α désordonné	NEVITT et ALDRED (1963)
Fe-V	$-3,286c + 2,232$	2,1 - 69,6	α désordonné	-d°-
simple dilution	$-2,2c + 2,2$			

La courbe de simple dilution constitue en quelque sorte une référence puisqu'elle exprime les variations du moment d'un alliage de fer avec un élément de moment nul. Notons à son propos que cette courbe a été longtemps considérée comme traduisant très généralement les variations du moment des alliages de fer avec les métaux non ferromagnétiques (22) (23).

En réalité , cette relation n'a été observée que dans les alliages de fer avec le béryllium , l'aluminium et le silicium.

Première constatation :

Les 3 courbes expérimentales Fe-Mn se situent toutes au dessus de la simple dilution , et plus particulièrement la courbe que nous avons obtenue ainsi que celle présentée par YAMAUCHI.

Deuxième constatation

Les courbes concernant les alliages Fe-Cr et Fe-V se placent au dessous de la courbe de simple dilution.

Troisième constatation

La décroissance de l'aimantation en fonction de la concentration en élément d'alliage est caractérisée par la pente $\frac{d\mu}{dc}$ dont la valeur va croissant du manganèse au vanadium.

Dans les interprétations que nous donnons des faits observés nous admettons que nous sommes en présence d'alliages dilués et nous négligeons les interactions Mn-Mn . Nous sommes en effet fondés à poser de telles hypothèses de travail : d'une part , la concentration maximum en manganèse des 6 premiers alliages monophasés est de 0,088 : en raison même de cette faible concentration , la probabilité pour que deux atomes de manganèse soient placés à proximité immédiate l'un de l'autre est faible , et , d'autre part , l'examen des diagrammes de diffusion de neutrons réalisés sur l'alliage à 8,8 % de Mn a montré que l'on pouvait soupçonner l'existence d'un ordre à courte distance qui confirme que nous ne sommes pas en présence de solutions solides parfaitement désordonnées.

Il est d'ailleurs intéressant de rappeler à ce propos que W.HUME - ROTHERY (24) (25) était depuis longtemps convaincu que les solutions solides dites " désordonnées " présentaient en réalité un ordre à courte distance: " Short range order " .

Une première approche peut être tentée en partant de vues exposées naguère par NEEL (26) : nous supposons un alliage de substitution constitué d'atomes A ferromagnétiques de concentration (1-c) porteurs chacun d'un moment invariable μ_A et d'atomes B d'un élément de transition de concentration c porteurs chacun d'un moment invariable μ_B ; les énergies potentielles de liaison entre deux porteurs seront respectivement :

W_{AA} et W_{BB} pour des atomes de même espèce

W_{AB} pour des atomes différents

le métal A de la matrice étant ferromagnétique nous aurons $W_{AA} > 0$

Selon nos hypothèses , les porteurs B sont uniquement entourés de porteurs A et leur orientation par rapport à A est uniquement déterminée par le signe de W_{AB}.

Si $W_{AB} > 0$, les porteurs B se disposent parallèlement à l'aimantation générale et la droite des moments prolongés jusqu'à 100 % de B fournit la valeur (positive) du moment μ_B .

Si $W_{AB} < 0$ les moments de B se disposent antiparallèlement à l'aimantation générale ; la droite prolongée donne cette fois un moment apparent négatif μ_B .

Dans les 2 cas , le moment moyen de l'alliage s'écrira :

$$\bar{\mu}_{(c)} = (1-c)\mu_A + c\mu_B$$

Si nous appliquons cette relation aux alliages fer-manganèse nous sommes conduits à attribuer à ce dernier élément un moment égal à + 0,67 μ_B (YAMAUCHI + 0,8 μ_B , SADRON + 0,14 μ_B) . Pour les alliages fer-chrome et fer-vanadium , nous mesurons des moments négatifs respectivement égaux -0,25 μ_B et - 1,05 μ_B .

En conclusion , on peut considérer que dans les alliages fer-manganèse, les moments du manganèse se disposent parallèlement à l'aimantation générale , contrairement aux moments du chrome et du vanadium qui , eux , prennent une disposition antiparallèle . Ce fait est d'ailleurs confirmé par une analyse faite

en R M N (7) et par une étude théorique menée par H.HASEGAWA et J.KANAMORI (27) utilisant la méthode d'approximation du potentiel cohérent .

Par ailleurs , il nous est possible d'atteindre la connaissance du nombre d'électrons de chaque spin et la variation de ce nombre en fonction , par exemple , de la concentration électronique des alliages (3 d + 4 s) .

En effet , étant donné que le nombre total d'électrons (3 d + 4 s) dans le fer est égal à 8 et dans le manganèse égal à 7 , l'introduction d'a--tomes de manganèse à la concentration c dans le réseau du fer , amène une réduction du nombre total d'électrons , qui devient égal alors à (8 - c) . Si nous désignons par x le nombre d'électrons de spin positif et par y le nombre d'électrons de spin négatif , nous avons les relations :

$$x + y = 8 - c$$
$$x - y = n$$

n étant le nombre d'électrons " magnétiques " c'est à dire le moment exprimé en magnétons de Bohr .

Nous pouvons alors calculer x et y . Le tableau V ci-après rassemble les valeurs trouvées et la figure 18 montre les variations de x et y en fonc--tion du nombre d'électrons (3 d + 4 s) pour les 6 premiers alliages monophasés.

TABLEAU V

concentration Mn % atomes	$x + y$	$x - y$	x	y
0,42	7,996	2,212	5,103	2,892
0,88	7,991	2,210	5,100	2,891
1,87	7,981	2,190	5,085	2,896
3,15	7,968	2,174	5,070	2,898
5,89	7,941	2,126	5,033	2,908
8,83	7,911	2,081	4,996	2,915

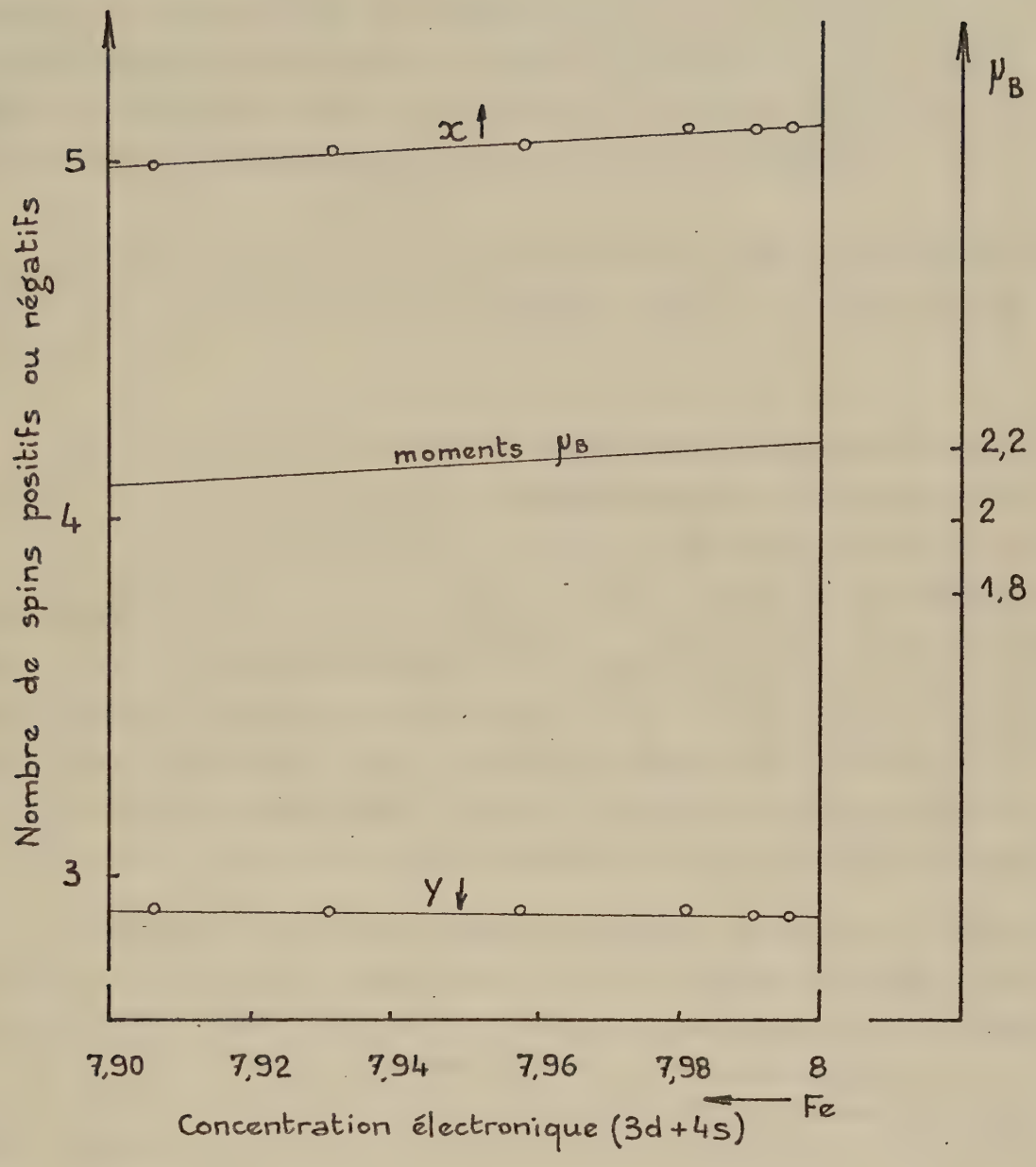


Figure 18

Variations du nombre d'électrons x de spin positif et y de spin négatif en fonction du nombre total d'électrons (3d + 4s)

Le fait remarquable constaté est une décroissance régulière du nombre x des électrons de spin positif et une constance du nombre y des électrons né-gatifs : on en conclut que la décroissance du moment des alliages résulte es-sentiellement de la décroissance du nombre des électrons de spin positif ,le nombre des électrons de spin négatif restant pratiquement constant et , en quelque sorte , n'intervenant pas dans les variations du moment.

Les alliages Fe/Cr et Fe/V se comportent de la même façon avec un nom-bre d'électrons y de spin négatif identique , mais avec une valeur de $\frac{dx}{dc}$ plus importante.

Nous noterons à ce propos que le comportement des alliages du fer avec les éléments situés à sa droite dans la première série de transition , soit Co et Ni , est totalement différent : on sait que les moments de ces alliages, au moins pour ceux qui sont riches en fer et dont la structure est cubique cen-trée , croissent avec le taux de cobalt ou de nickel ajouté . En ce qui concer-ne le cobalt , HASEGAWA et KANAMORI (27) rappellent dans une étude théorique que x croit avec la concentration en soluté et que y reste pratiquement cons-tant . Pour ce qui est du nickel , CRANGLE et HALLAM (28) ont calculé que x et y croissaient en même temps , mais x d'une manière plus importante que y de sorte que x - y est une fonction croissante de la concentration en nickel.

Cette brève revue du comportement des éléments de la première série de transition alliés au fer , fait ressortir la place particulière tenue par le manganèse , pour lequel l'intensité des forces magnétocristallines est négati-ve , ce qui lui interdit le ferromagnétisme , mais si peu négative , que , dans cet alliage particulier , ses moments s'alignent parallèlement à ceux du fer et conduisent ainsi à une valeur relativement peu élevée du taux de décrois-sance des moments $\frac{d\mu}{dc}$.

Les travaux théoriques menés depuis quelques années dans le cadre de la mécanique quantique sur les alliages ferromagnétiques dilués , ont per--mis de préciser la nature de la perturbation apportée dans le réseau du solvant par l'introduction d'une impureté non ferromagnétique . En raison--nant en termes de potentiel perturbateur apporté par les atomes de soluté et en adoptant un modèle de bandes rigides et de liaisons fortes, il est pos--sible de dégager l'influence des atomes étrangers sur les niveaux d'énergie , la densité électronique et la densité d'états . Nous résumons brièvement ci-après certaines conclusions auxquelles ces travaux ont abouti,qui nous permet--tent de jeter une lumière sur la structure électronique de nos alliages :

1) le moment magnétique moyen par atome $\bar{\mu}(c)$ dans un alliage di--lué $(c \to 0)$ varie proportionnellement à la concentration c en impureté . La valeur expérimentale de la pente initiale $\frac{d\mu}{dc}$ détermine une première relation entre le nombre d'états déplacés dans chaque sous-bande de spin σ jusqu'au niveau de Fermi .

La structure électronique de la matrice étant caractérisée par deux groupes de bandes représentant respectivement des états de spin positif et négatif, l'aimantation de chaque cellule atomique de la matrice provient d'une occupation différente des états des deux sous bandes.

En effet , la variation du moment magnétique $\bar{\mu}(c)$ est don--née par :

$$\bar{\mu}_{(c)} = \mu_{(m)} + c\mu_B (Z_\uparrow - Z_\downarrow) \qquad (1)$$

expression dans laquelle :

μ_m = moment des atomes de la matrice

c = concentration en impureté ,

chaque électron porte le moment magnétique de spin μ_B , $Z_\uparrow$ et $Z_\downarrow$ représentent le nombre d'états déplacés dans chaque sous-bande .

La mesure expérimentale de $\bar{\mu}(c)$ conduit alors à la valeur de la pente de l'équation (1) :

$$\frac{d\bar{\mu}}{dc} = Z_\uparrow - Z_\downarrow \qquad (2)$$

2) D'après la règle de FRIEDEL , le nombre d'états $Z_{\uparrow}$ déplacés dans la sous-bande à spin positif et le nombre d'états $Z_{\downarrow}$ déplacés dans la sous-bande à spin négatif , sont reliés à la différence de valence Z entre l'impureté et la matrice par une seconde relation :

$$Z = Z_{\uparrow} + Z_{\downarrow} \qquad (3)$$

Il est donc aisé de déterminer chacune des quantités $Z_{\uparrow}$ et $Z_{\downarrow}$ à partir des relations (2) et (3).

Application

En ce qui concerne les alliages Fe/Mn , nous posons les 2 équations :

$$Z_{\uparrow} + Z_{\downarrow} = -1$$
$$Z_{\uparrow} - Z_{\downarrow} = -1,55$$

ce qui nous conduit à :

$$Z_{\uparrow} \sim -1,27 \text{ et } Z_{\downarrow} \sim +0,27$$

nous constatons que $|Z|_{\uparrow}$ est très supérieur à $|Z|_{\downarrow}$, et donc que la perturbation apportée par la présence de Mn dans le réseau du fer est plus im--portante dans la sous-bande à spin positif que dans la sous-bande à spin néga--tif.

D'autre part , le niveau de Fermi est situé au minimum de densité d'états de la bande à spin négatif et sa position reste pratiquement invariable quelle que soit la concentration en soluté . Il résulte de cela que le nombre moyen d'électrons de spin négatif dans l'alliage , demeure à peu près constant comme nous l'avons montré plus haut et que l'on doit s'attendre à une quasi stabilité de la position en énergie de cette bande.

Par ailleurs , en choisissant convenablement les paramètres de l'Hamil--tonien établi pour les alliages binaires ferromagnétiques , et en particulier la grandeur de l'énergie moyenne ε d'un électron de chaque espèce d'atome sur son site dans le réseau , HASEGAWA et KANAMORI calculent que , lorsque la dif--férence ($\varepsilon_{Fe} - \varepsilon_{Mn}$) est petite , on obtient une solution où le moment magnétique du manganèse est parallèle à l'aimantation à saturation . De plus , si l'on suppose ($\varepsilon_{Fe_{\uparrow}} - \varepsilon_{Mn_{\uparrow}}$) et ($\varepsilon_{Fe_{\downarrow}} - \varepsilon_{Mn_{\downarrow}}$) tous deux petits ,les courbes de densité d'état conservent leur forme initiale (27)

Enfin , le calcul de la variation de densité d'états au niveau de Fermi par ces mêmes auteurs montre une augmentation progressive de cette den--sité d'états en fonction de la concentration de l'alliage en manganèse ,ceci étant confirmé par les mesures de chaleur spécifique électronique (29).Figure 19.

Il est donc possible de décrire les alliages Fe-Mn par une structure de bandes dont la densité d'états n (ε , c) correspondant à une concentration c se déduit de la densité d'états du fer pur sans changement de forme , par sim--ple déplacement des énergies , ce déplacement étant proportionnel à la concen--tration (dans la limite des faibles concentrations)

$$n_{(\varepsilon,c)} = n(\varepsilon - c\Delta\varepsilon)$$

Ce comportement est illustré par la figure 20 sur laquelle nous avons schématisé les deux demi-bandes du fer (bande positive presque pleine : $n_{d\uparrow} \sim 4{,}7$ - bande négative à peu près à moitié pleine : $n_{d\downarrow} \sim 2{,}5$ -niveau de Fermi au milieu de cette bande , au minimum de densité d'états) puis leur aspect après introduction d'atomes de manganèse dans le réseau du fer :l'augmen--tation de la densité d'états au niveau de Fermi résulte du déplacement de la demi-bande à spin positif .

Notons que le comportement des alliages du fer avec le chrome et le vana--dium est très différent de celui des alliages fer-manganèse . En effet ,dans ces deux cas , les moments du Cr et du V se disposent antiparallèlement à l'aimantation générale et la densité d'états au niveau de Fermi décroit dans la limite des faibles concentrations , ainsi que la chaleur spécifique électroni--que (29).

Comme d'autre part , des considérations théoriques supposent que , dans les alliages Fe/Cr , la différence ($\varepsilon_{Fe\uparrow} - \varepsilon_{Cr\uparrow}$) est importante , et qu'il en est probablement de même pour les alliages Fe-V , il résulte que dès l'introduction des premiers atomes de chrome ou de vanadium dans le fer , la bande de spin positif tout en se décalant vers les énergies élevées se trouve sensiblement déformée et ainsi le modèle de bandes rigides ne peut plus s'ap--pliquer . Ces faits illustrent à nouveau , s'il en était besoin , le carac--tère singulier du comportement du manganèse.

Le report , sur le diagramme de PAULING-SLATER (figure 21) de la courbe de variation du moment des alliages Fe-Mn en fonction de leur concentration

électronique , montre que cette droite ainsi tracée s'écarte sensiblement de la droite théorique construite par PAULING . Il en est de même pour les moments Fe-Cr et Fe-V . La théorie de PAULING (30) ayant été délibéremment conçue pour se conformer aux données expérimentales connues à cette époque (1937) se révèle incapable d'expliquer les cas d'alliages binaires étudiés depuis, et que nous avons fait figurer sur ce diagramme : la diversité des comportements demeure la difficulté majeure qu'il y a à imaginer une théorie unifiée du magnétisme.

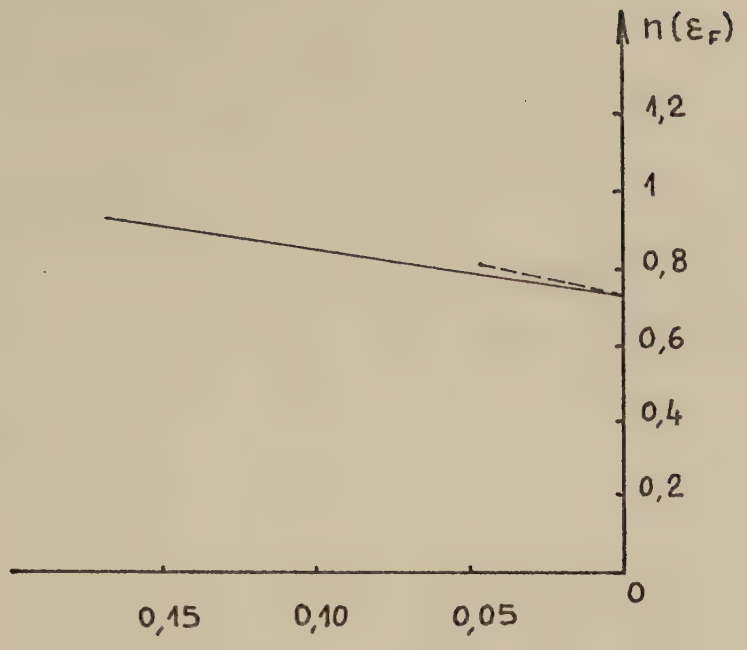


Figure 19

en traits pleins : densité d'états calculée par unité d'énergie au niveau de Fermi

traits interrompus : données expérimentales de la chaleur spécifique électronique

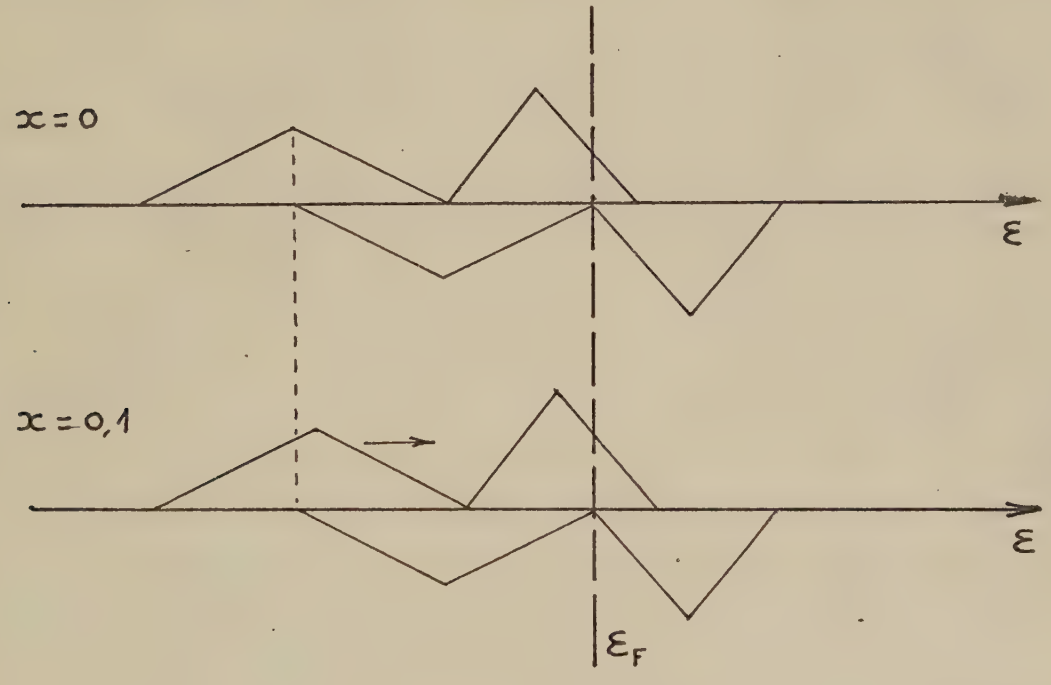


Figure 20

Courbes de densité d'états par unité d'énergie

- pour le fer pur : schéma du haut
- pour l'alliage à 10 % de Mn : schéma du bas

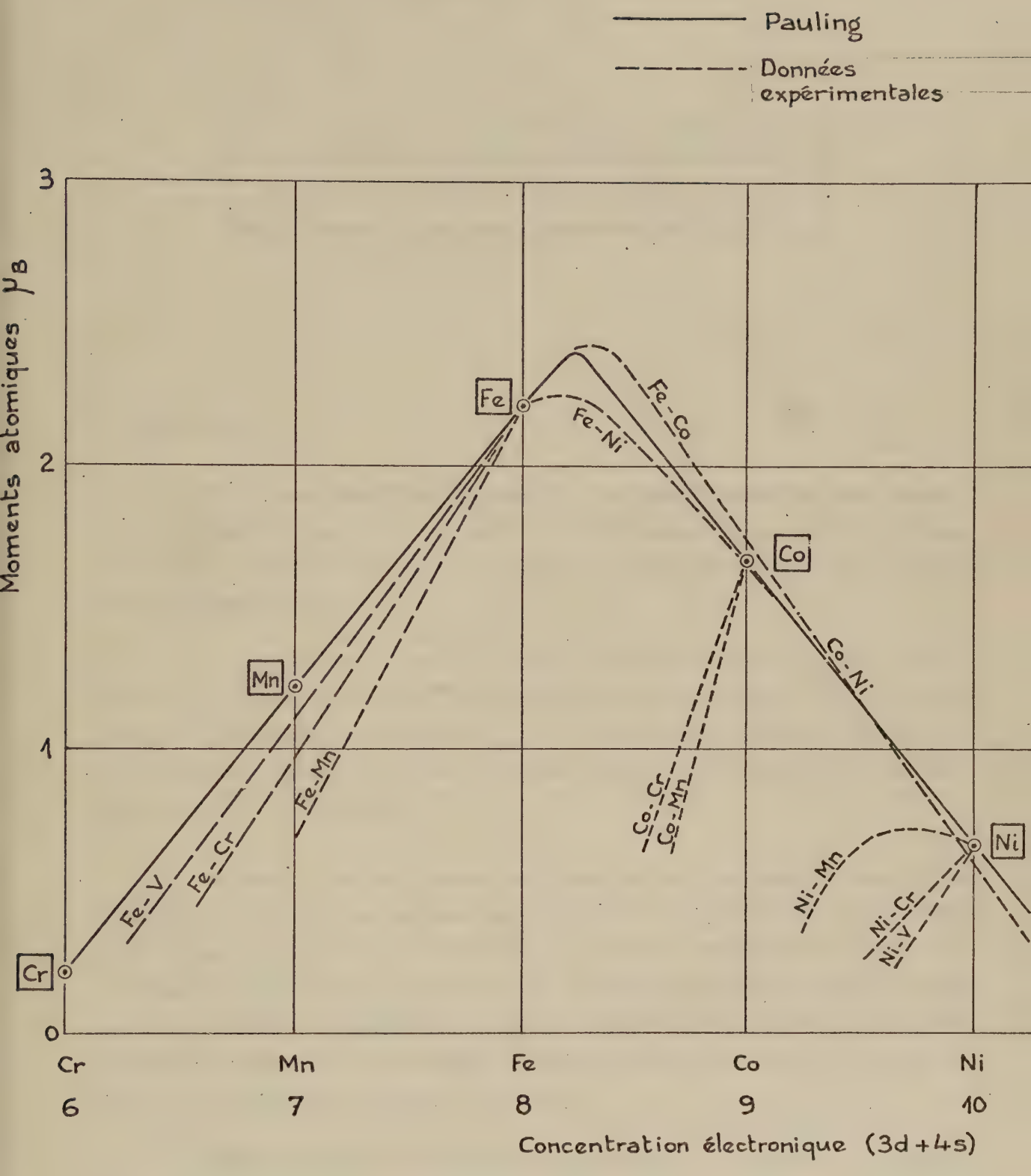


Figure 21

Diagramme de PAULING-SLATER

Chapitre IV

CONSIDERATIONS SUR LE COMPORTEMENT MAGNETIQUE DES MELANGES DE PHASES FERRO ET PARAMAGNETIQUES

IV.1. Définitions

Un alliage métallique composé d'un mélange homogène de deux phases , l'une ferromagnétique , l'autre para ou antiferromagnétique , en proportions variables , constitue un corps mixte que l'on peut considérer comme " globale--ment ferromagnétique "

Les mesures que l'on sera amené à pratiquer sur un tel corps,condui--ront à des caractéristiques que nous appellerons apparentes , telles que l'in--tensité d'aimantation apparente I_{app} ou l'aimantation spécifique apparente σ_{app} cela résultant du fait que l'on envisagera l'échantillon comme étant ferroma--gnétique dans son ensemble.

En fait , les caractéristiques mesurées sont la somme de deux termes: l'un, dû à la partie ferromagnétique , l'autre , à la partie non ferromagnéti--que . Dans une première approximation , on conçoit intuitivement que la con--tribution apportée par la fraction non ferromagnétique soit négligeable dans un large domaine de composition et ne soit éventuellement prise en considéra--tion que lorsque le taux de phase ferromagnétique est minime et le champ élevé . Ce point sera développé plus loin.

Considérons alors un échantillon de volume V contenant un volume v de phase ferromagnétique . Le moment est évidemment apporté par cette dernière phase seule. Si nous pratiquons des mesures d'aimantation spécifique ,nous serons amenés à envisager deux cas :

a) La phase non ferromagnétique est constituée par des vides (sans masse) ; il vient alors :

$$\sigma_{app} = \sigma$$

car $\sigma_{app} = \frac{\text{moment}}{\text{masse}} = \frac{M}{V \cdot d_{app}} = \frac{M}{v \cdot d}$

b) La phase non ferromagnétique est constituée par des éléments de même densité que celle de la phase ferromagnétique ; il vient :

$$I_{app} = \frac{v}{V} \cdot I \qquad \text{et donc} \qquad \sigma_{app} = \sigma \cdot \frac{v}{V}$$

relation qui peut s'écrire aussi :

$$\frac{\sigma_{app}}{\sigma} = \frac{v}{V}$$

Le rapport de l'aimantation spécifique apparente à l'aimantation spé-cifique de la partie ferromagnétique est égal au rapport du volume de la phase ferromagnétique au volume total de l'échantillon (et aussi au rapport des mas-ses si, comme nous l'avons supposé plus haut les densités sont pratiquement identiques) .

IV.2. Effet des cavités sur la morphologie des courbes d'aimantation dans un ferro-magnétique

La présence de cavités vides dans un ferromagnétique fait apparaitre à l'intérieur , des masses magnétiques fictives.

Considérant des cavités infiniment minces et plates , nous distingue-rons deux cas .

a) le plan de ces cavités est normal au vecteur aimantation : elles créent un champ démagnétisant H_d tel que $H_d = 4\pi I$

b) le plan est parallèle au vecteur aimantation : H_d est nul.

Si nous considérons un solide ferromagnétique à l'intérieur duquel se trouvent disséminées de petites cavités de forme quelconque, on démontre que l'ensemble de ces cavités développe un champ démagnétisant caractérisé par un coefficient N tel que :

$$N = \frac{4}{3}\pi \cdot \frac{V - v}{V}$$

v = volume de la phase ferromagnétique
V = volume total

La conséquence immédiate de cet état de chose est que la courbe (I, H_e) tracée par l'expérimentateur faisant par exemple des mesures sur un tore, aura un dessin tout à fait différent de celle qu'il aurait obtenue à partir du corps plein: dans ce dernier cas en effet, H_i se confond avec H_e ce qui n'est pas vrai lorsqu'il existe des vides.

En fait cette courbe présentera les deux caractères suivants:(fig.22

a) Elle sera plus inclinée, au départ, sur l'axe des champs, que la courbe du corps "plein", ce qui, en clair, signifie que la saturation sera plus difficile à obtenir.

b) La saturation apparente obtenue aura une valeur plus faible que celle du corps plein; on mesure en effet $I_{app} = f(H_e)$ au lieu de $I = f(H_i)$

Si nous substituons à ces cavités, des éléments d'une phase non ferromagnétique, le comportement du matériau sera identique.

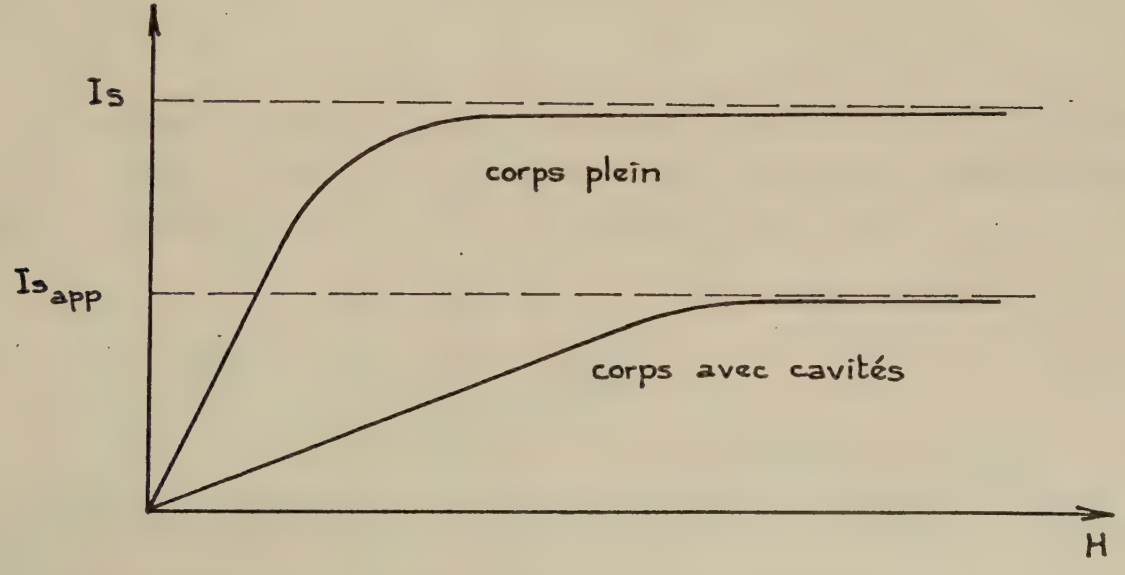


Figure 22

Afin de préciser cette influence, nous travaillerons sur une courbe I=f (H) volontairement stylisée , composée de deux segments de droite :OP et PW
Le premier segment OP confond en une seule droite les deux premières régions de la courbe classique de première aimantation (champs faibles et moyens) où l'on peut considérer que I varie approximativement proportionnellement à H.Le second segment PW tracé parallèlement à OH correspond à la région des champs intenses où l'aimantation tend , comme l'on sait , asymptotiquement vers l'ai--mantation à saturation.(Figure 23)

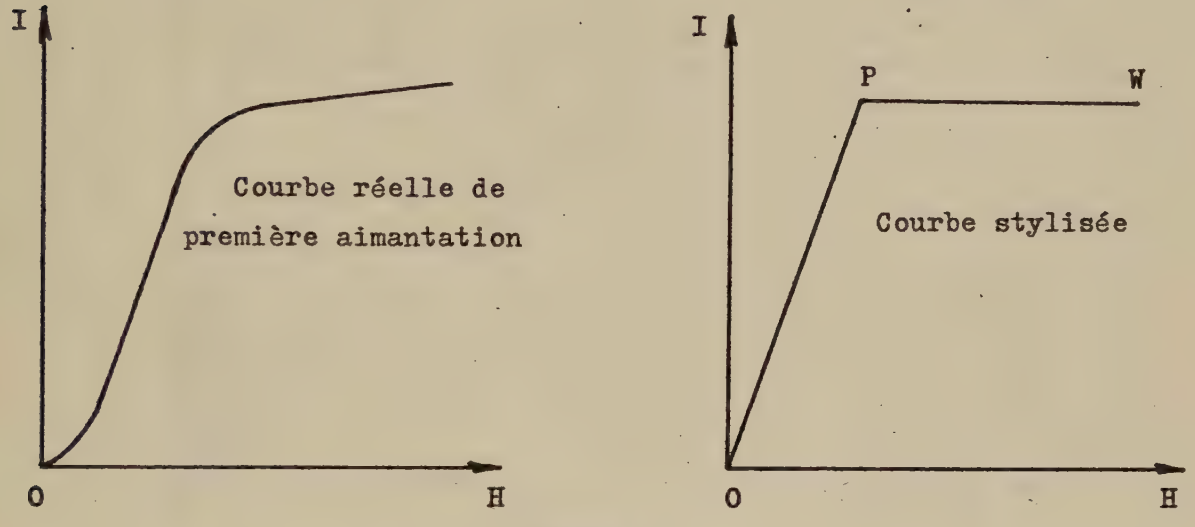


Figure 23

Le passage de la courbe (I, H_i) caractérisant le corps plein ,à la courbe(I_{app},H_e) qui est celle résultant des mesures pratiquées sur un corps mixte se fera en deux étapes.

Première étape : (Figure 24)supposons tracée la courbe (I, H_i)du corps " poreux " , soit O P W , I représentant l'intensité d'aimantation de la matière ferromagnétique et H_i le champ intérieur, tel que

$$H_i = H_e - H_d$$

avec $$H_d = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V - v}{V} \cdot I_s$$

Le champ démagnétisant variant proportionnellement à la partie non ferromagné--tique.

H_d est nul pour $v = V$ (ou $\frac{v}{V} = 1$)

H_d est maximum pour $v = 0$ et égal à $\frac{4}{3}\pi \cdot I_s$

Si nous considérons des taux décroissants de phase ferromagnétique en progression arithmétique , on obtient successivement les courbes d'aimantation OQW , ORW , OSW ... telles que PQ = QR = RS ..... = h.

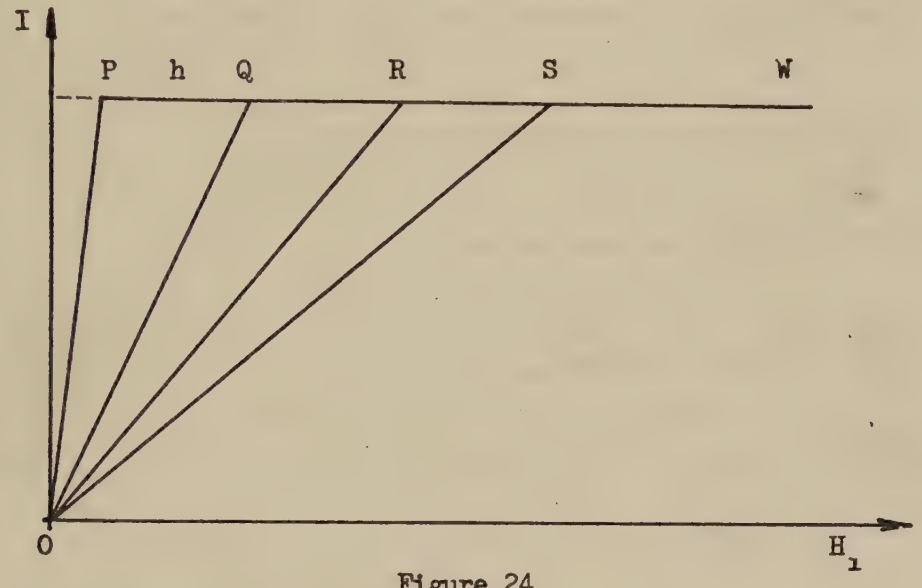
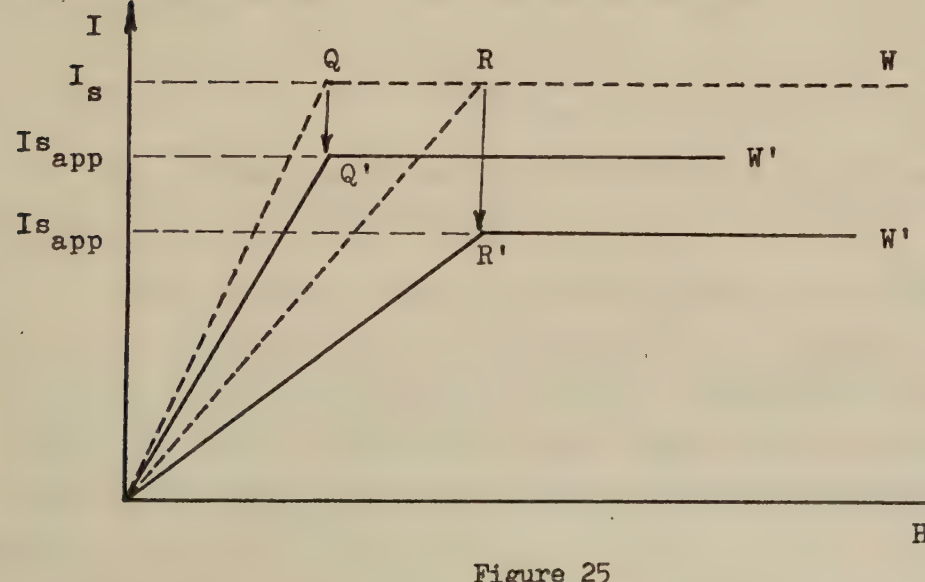


Figure 24

Deuxième étape on trace alors la courbe définitive (I_{app},H_e) en réduisant les ordonnées du diagramme précédent dans le rapport $\frac{v}{V}$ (Figure 25)

puisqu'on a en effet $\frac{Iapp}{I} = \frac{v}{V}$



OQW devient OQ'W' (QQ' = Δi)

ORW devient OR'W' (RR' = $2\Delta i$)

et ainsi de suite.

Figure 25

Des mesures réalisées sur un corps mixte composé d'une phase ferromagnétique et de cavités ou d'éléments non ferromagnétiques en proportions variables (de 0 à 100 %) donneront un ensemble de courbes d'aimantation ayant l'allure suivante: (Figure 26)

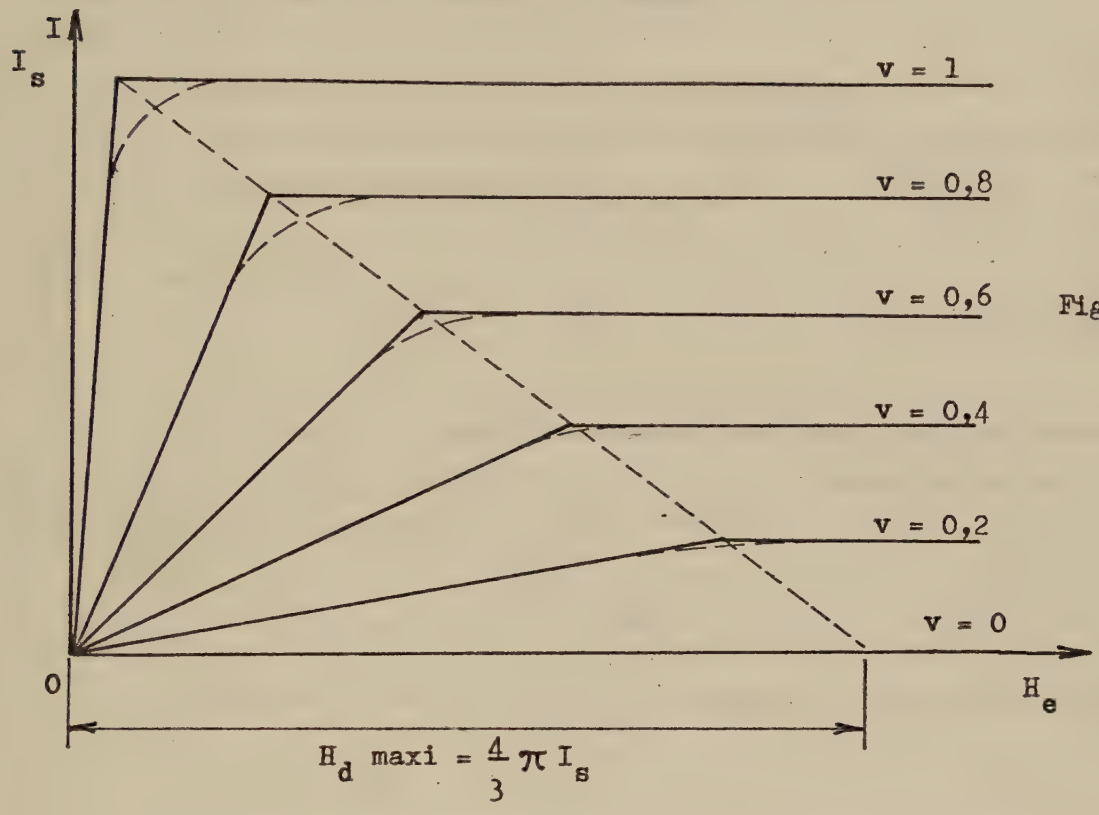


Figure 26

Inversement , ces considérations doivent permettre de remonter de la courbe apparente à la courbe d'aimantation intrinsèque du corps ferromagnétique . En particulier et plus simplement , si nous nous intéressons essentiellement comme c'est le cas dans ce travail , aux moments à saturation de la phase ferromagnétique , il nous suffira de calculer :

$$Is = Is_{app} \cdot \frac{V}{v}$$

Les volumes des phases ayant été déterminés préalablement , comme nous l'avons fait , par diffraction X.

Enfin un enseignement que l'on peut tirer de ces remarques est , que sur le plan expérimental, il sera nécessaire , pour saturer un échantillon ,de travailler dans un champ inducteur de valeur supérieure à celle du champ démagnétisant . Il est certain donc que les mesures à saturation nécessitent des champs d'autant plus élevés que la teneur en phase ferromagnétique est plus faible.

IV.3. Corrections à apporter aux mesures d'aimantation à saturation, dûes à la fraction paramagnétique

En toute rigueur , l'aimantation spécifique mesurée est, comme nous l'avons noté plus haut , la somme de 2 termes :

σ_1 aimantation dûe à la fraction ferromagnétique.

σ_2 aimantation dûe à la fraction non ferromagnétique qui varie proportionnellement au champ : $\sigma_2 = \chi . H$

Soit $\sigma_{mesuré} = \sigma_1 + \sigma_2$

L'incidence de la fraction paramagnétique peut être précisée à partir de l'examen des courbes d'aimantation à saturation obtenues par la loi d'approche en $\frac{1}{H}$ .Cette loi nous l'avons vu , s'exprime :

$$\sigma = \sigma_s \left(1 - \frac{a}{H}\right)$$

Les courbes tracées $\sigma = f\left(\frac{1}{H}\right)$ se réduisent à l'équation de la droite:

$$\sigma_{1_s} - \sigma_1 = \frac{\lambda}{H}$$

La loi concernant les paramagnétiques purs s'écrit :

$$\sigma_2 = \chi . H = \frac{\chi}{\frac{1}{H}}$$

Nous écrirons alors :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

avec $\sigma_1 = \sigma_{1_s} - \frac{\lambda}{H}$

et $\sigma_2 = \frac{\chi}{\frac{1}{H}}$

ce qui donne une somme de 3 termes :

$$\sigma = \sigma_{1_s} - \frac{\lambda}{H} + \frac{\chi}{\frac{1}{H}}$$

a) Dans le cas où le matériau est constitué dans sa quasi totalité par une phase ferromagnétique , on peut négliger le terme $\frac{\chi}{\frac{1}{H}}$ et écrire :

$$\sigma \sim \sigma_{1_S} - \frac{\lambda}{H}$$

b) Dans l'autre cas où le matériau est constitué essentiellement par une phase non ferromagnétique , c'est le terme $\frac{\lambda}{H}$ que l'on peut négli-ger , et écrire :

$$\sigma \sim \sigma_{1_S} + \frac{\chi}{\frac{1}{H}}$$

cette courbe admet pour asymptote l'axe des ordonnées σ .

c) dans les cas intermédiaires , il y a lieu de tenir compte des 3 termes de la somme . L'influence de chacun d'eux est plus ou moins prépondé-rante selon qu'on se rapproche de l'une ou l'autre des situations extrêmes.

Dans tous les cas , la correction se fera en retranchant de σ me-suré , la valeur de σ_2 :

$$\sigma_2 = \frac{V - v}{V} \cdot \chi . H$$

ce qui nécessite , bien entendu , la connaissance de χ : nous aborderons ce problème dans le paragraphe qui suit .

IV. 4) Calcul du moment de la phase ferromagnétique des agrégats

Le calcul se pose pour les trois derniers alliages étudiés .

Une première approximation ,qui néglige l'influence des phases an--tiferromagnétiques , donne les moments des phases ferromagnétiques à partir des moments mesurés des alliages , par la relation définie au début de ce cha--pitre :

$$\sigma = \sigma_{app} \cdot \frac{V}{v}$$

Nous constatons que , par rapport aux valeurs extrapolées de la droi--te des moments des alliages totalement ferromagnétiques , ces valeurs calcu--lées sont très sensiblement déficitaires. Ces données sont rassemblées dans le tableau VI ci-après .

TABLEAU VI

teneur en Mn	taux de phase ferromagnéti--que	σ mesuré	moment correspon--dant	moment de la phase ferromagné--tique	moment théorique	déficit
11,47 %	78 %	151,90	1,516	1,944	2,042	5,04 %
14,91 %	40 %	73,90	0,737	1,842	1,988	7,34 %
17,44 %	$\sim$ 1 %	3,30	0,033	-	-	-

N.B. En ce qui concerne le dernier alliage dont la teneur en manganèse est de 17,44 % , il parait impossible de conduire un calcul précis en raison de la très faible teneur en phase ferromagnétique ($\sim$ 1 %) mesurée avec une incertitude importante . Nous abandonnerons donc cet échantillon dans ce qui suit .

Il nous reste à préciser , pour mémoire , le rôle des phases antifer--romagnétiques , qui ne semble pas être très important ici.

Ce rôle ne peut être discuté que dans la mesure où nous connaissons la susceptibilité de chacune des phases pour les diverses compositions des alliages. Malheureusement , il ne nous a pas été possible d'isoler ces phases dans les agré--gats rencontrés . Un ordre de grandeur , assez proche semble-t-il de la réalité a pu être obtenu à partir d'un alliage à 22 % de manganèse constitué dans sa quasi intégralité d'un mélange de phases γ et ε . La courbe de première ai--mantation , réalisée dans l'hydrogène liquide est montrée par la figure 27 .On remarque que cet échantillon est bien caractérisé par un comportement paramagné--tique avec une susceptibilité χ indépendante du champ appliqué . On y obser--ve une faible aimantation spontanée (0,07 uem - cgs) dûe à la présence d'une quantité infime de phase ferromagnétique . La pente de la courbe , dans sa partie rectiligne , donne la susceptibilité :

$$\chi = \frac{d\sigma}{dH} = 9,33.10^{-6}$$

Cette valeur est en bon accord avec les résultats obtenus par R.KOHLAAS (16) sur des alliages fer-manganèse de composition voisine .

Nous admettrons donc , sans grande erreur que , pour les trois allia--ges à structure mixte , la susceptibilité du mélange des phases antiferromagné--tiques est approximativement de 1.10-5 uem - cgs à 20,4°K et pratiquement identique à 0°K .

Il nous est désormais possible de préciser le niveau d'influence de ces phases sur la mesure de l'aimantation à saturation des alliages à structure mixte.

La correction à apporter aux mesures s'écrira donc comme nous l'avons précisé plus haut :

$$\sigma_2 = \frac{V - v}{V} . \chi H$$

Pour chacun des alliages concernés , le taux de phases non ferromagné--tiques est respectivement de 0,22 et 0,60 , ce qui nous conduit aux valeurs suivantes de σ_2 :

0,066 pour l'alliage à 11,47 % de Mn

0,18 " " à 14,91 % de Mn

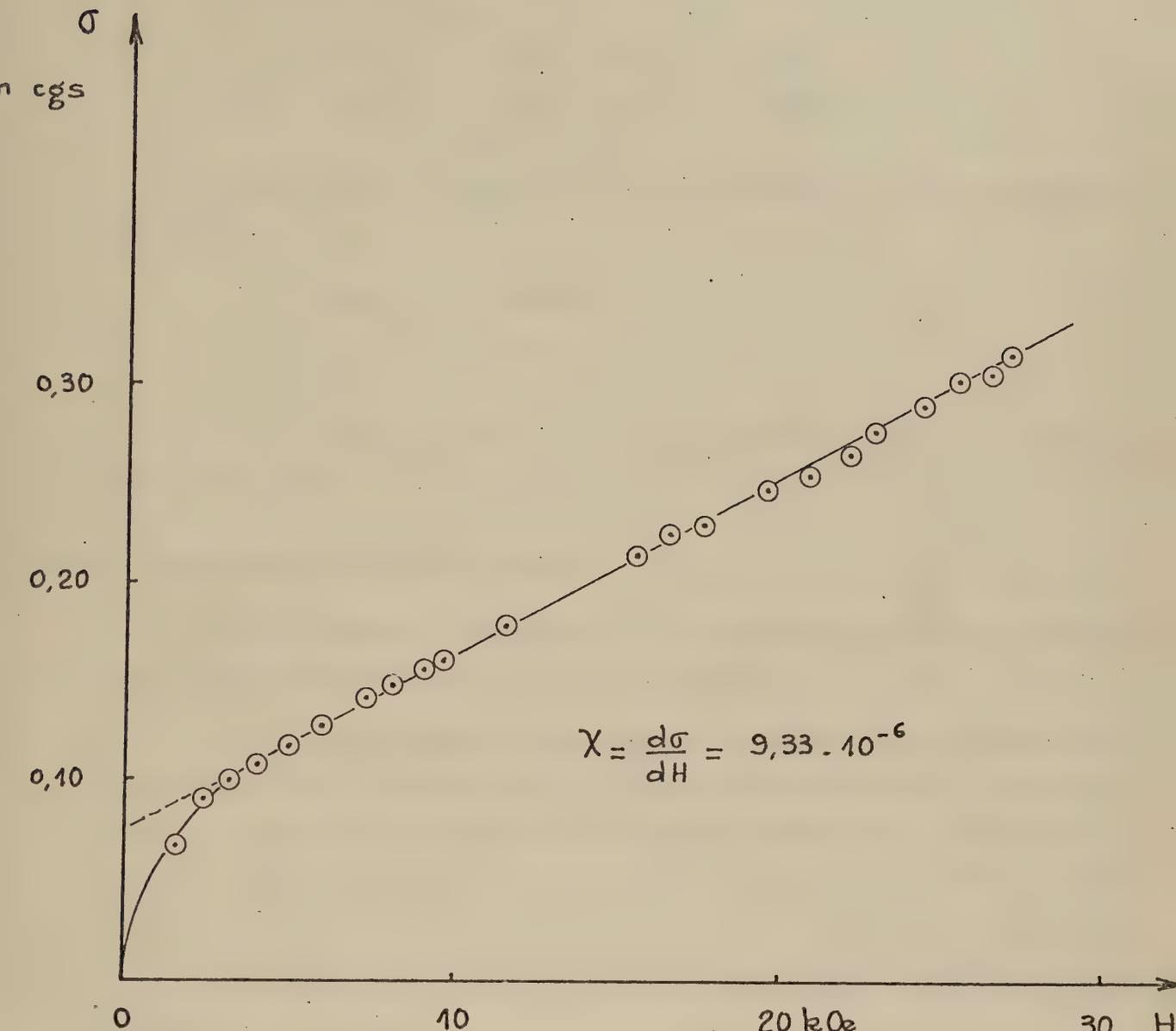


Figure 27

Courbe d'aimantation de l'alliage à 22 % de Mn

Les valeurs corrigées de σ s'expriment alors :

$$\sigma_{11,47} = 151,90 - 0,066 = 157,83$$
$$\sigma_{14,91} = 73,90 - 0,18 = 73,72$$

et les moments atomiques de la phase ferromagnétique passent respecti--vement de :

$$1,944\,\mu_B \quad \text{à} \quad 1,942\,\mu_B$$
$$\text{et} \quad 1,842\,\mu_B \quad \text{à} \quad 1,837\,\mu_B$$

La différence est mince et ne fait qu'accroître légèrement le déficit signalé plus haut .

IV. 5) Interprétation des écarts observés .

On peut imaginer que des perturbations apparaissent dans les interac--tions entre les moments magnétiques à deux niveaux :

a) à une échelle macroscopique. La répartition des différentes pha--ses ainsi que nous l'avons révélée par microscopie optique est telle que l'on observe de multiples petits volumes de matière ferromagnétique , séparés les uns des autres par des " barrières " de matières non ferromagnétiques qui empê--chent ou du moins limitent l'interaction de ces différents volumes entre eux. En d'autres termes , si la matière ferromagnétique se trouvait concentrée en un seul bloc au lieu d'être disséminée en un très grand nombre de petits fragments, la relation

$$\sigma = \sigma_{app} \cdot \frac{V}{v}$$

s'appliquerait effectivement et on ne devrait pas observer de déficit .

b) A l'échelle atomique. Il est tout à fait possible que , la teneur en manganèse devenant plus importante , et dans l'hypothèse d'une solution solide désordonnée , on observe localement des concentrations d'atomes de manganèse , isolant complètement certains atomes du solvant et les soustrayant ainsi à l'ac--tion des proches voisins de même espèce , conduisant alors à des moments me--surés plus faibles que ceux qui seraient observés à partir de solutions soli--des " homogènes " .

CHAPITRE V

LES MOMENTS PROPRES DU FER ET DU MANGANESE AU SEIN DES ALLIAGES

Les méthodes de mesures classiques d'aimantation à saturation que nous avons utilisées dans ce travail donnent une image macroscopique de l'état magnétique des alliages et les renseignements que l'on peut obtenir à partir des résultats expérimentaux quant aux moments individuels portés par les différents atomes restent très imprécis et en tous cas fort hypothétiques.

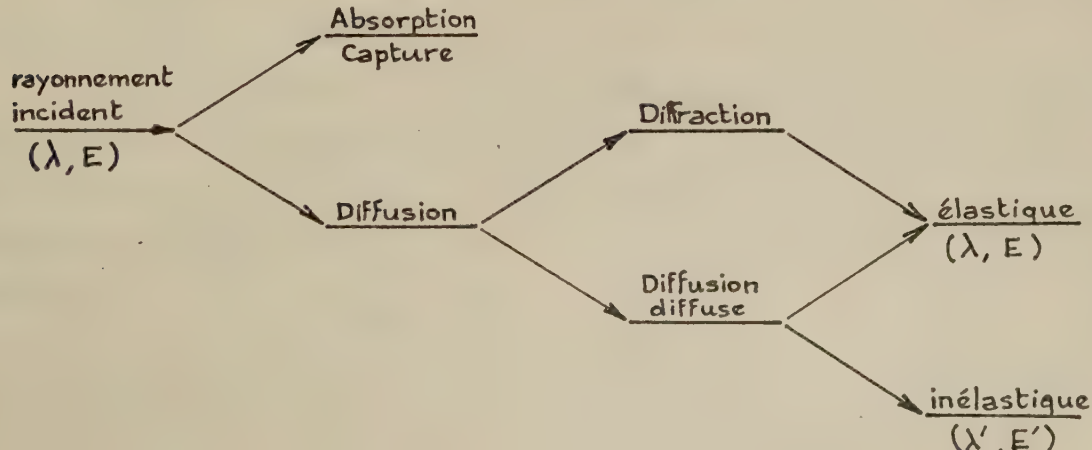
Par contre , un certain nombre de méthodes telles que la résonance magnétique nucléaire , l'effet MOSSBAUER , la diffusion des neutrons sont susceptibles d'apporter une information sur la grandeur et le signe des moments de chaque espèce d'atome entrant dans la composition de l'alliage.

Nous avons donc utilisé la diffusion des neutrons pour analyser l'alliage à 8,83 % de manganèse .

V.1. Détermination des moments de Fe et Mn par diffraction neutronique

a. Diffraction et diffusion des neutrons . Principes de la mesure des moments . (31) (32)

Les neutrons thermiques issus d'un réacteur peuvent entrer en interaction avec un cristal solide selon le schéma suivant :



Il est bon de rappeler à ce propos que les neutrons thermiques sont issus des neutrons rapides émis dans un réacteur à fission d'U235 , ralentis par un modérateur tel que l'eau lourde (EL3 de SACLAY par exemple) . Ils possèdent une longueur d'onde associée à leur vitesse telle que $\lambda = \frac{h}{mv}$ qui se trouve être de l'ordre de grandeur de l'angström et donc capable d'interagir avec la matière de manière analogue aux rayons X , à cette différence près que l'interaction est de type nucléaire et que l'amplitude de diffusion est indépendante de l'angle de diffusion, mais leur originalité est d'être doués d'un spin $I = \frac{1}{2}$ donc d'un moment magnétique γ valant - 1,913 magnéton de Bohr . L'existence de ce moment fait du neutron une sonde absolument unique pour l'étude du magnétisme à l'échelle de l'atome ; on observe une interaction " magnétique " entre le moment magnétique du neutron et les moments magnétiques électroniques des atomes quand ils existent .

Il en résulte que les atomes porteurs de moments magnétiques tels que les éléments de transition , réagiront par l'intermédiaire de leur couche électronique incomplète (3 d pour les éléments de la première série) .

En bref , en présence d'un alliage ferromagnétique binaire, composé par exemple d'atomes de fer de concentration c_1 et de moment μ_1 et d'atomes de manganèse de concentration $c_2 = (1 - c_1)$ et de moment μ_2 , répartis aléatoirement aux sommets et aux centres des mailles cubiques centrées de la phase α , nous observerons deux phénomènes :

1) un phénomène de diffraction cohérent , se manifestant par l'apparition des pics de BRAGG 110, 200 , 211 .... qui comprendront une partie magnétique dont l'intensité sera la même que si , à chaque noeud du réseau , on avait des moments magnétiques $\bar{\mu}$ égaux à la valeur moyenne $\bar{\mu} = (c_1 \mu_1 f_1 + c_2 \mu_2 f_2)$

(f facteur de forme magnétique de l'atome)

Ce renseignement redonne la valeur du moment à saturation $\bar{\mu}$ que nous mesurons avec plus de précision par les méthodes magnétiques classiques.

2) un phénomène de diffusion diffuse incohérente résultant du désordre introduit dans le réseau par la substitution du manganèse au fer ; des moments différents μ_1 et μ_2 se trouvent placés aléatoirement aux noeuds du réseau avec des probabilités c_1 et c_2. L'intensité de cette diffusion est proportionnelle à

$$c_1 c_2 (\mu_1 f_1 - \mu_2 f_2)^2$$

d'où le moyen d'obtenir $|\mu_1 - \mu_2|$ par extrapolation à l'angle de dif-
-fusion nul , de l'intensité diffusée (f_1 et f_2 tendant alors vers l'unité)

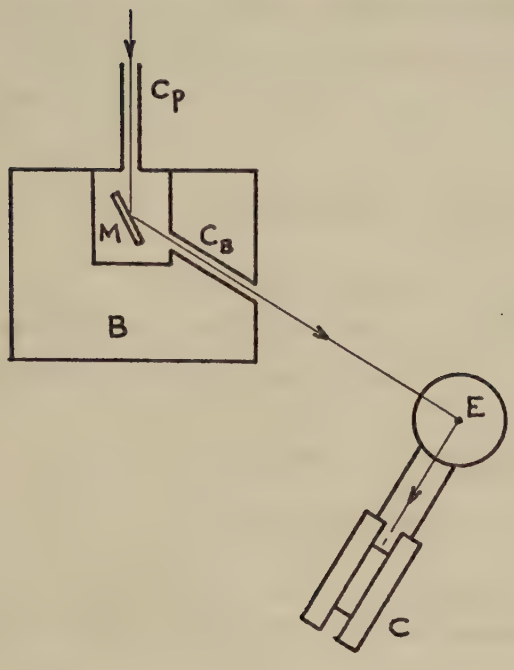
Comment peut-on atteindre l'intensité magnétique diffusée ? Le procé-
-dé est simple : on fait disparaitre la diffusion magnétique en saturant l'échantillon dans un champ magnétique parallèle au vecteur de diffusion :la différence des intensités sans champ et avec champ donne I_m. Connaissant donc $\bar{\mu}$ par les mesures magnétiques et $|\mu_1 - \mu_2|$ par diffusion neutronique , nous pou-
-vons calculer deux couples de valeurs possibles pour μ_1 et μ_2 ; l'alterna-
-tive reste à trancher par d'autres considérations, en particulier en introdui-
-sant des hypothèses sur la structure magnétique de l'alliage.

On voudra bien remarquer , par ailleurs , que les meilleures condi-
-tions sont réunies lorsque $c_1 = c_2$ et lorsque la différence $\mu_1 - \mu_2$ est élevée . Dans le cas particulier de notre étude , nous ne pouvons utiliser pour les mesures que des alliages monophasés en structure ferromagnétique intégrale , pour lesquels la teneur en manganèse atteint au maximum 8,83 % en atomes (*) . Si , de plus , μ_1 et μ_2 ne sont pas tellement différents ,com-
-me on peut le supposer a priori , on voit que nous sommes placés dans des cir-
-constances peu favorables à l'obtention de résultats précis.

(*) Pour des teneurs en manganèse supérieures , nous avons vu que nous som-
-mes dans un domaine à 3 phases : dans ce cas , la diffraction et la dif-
-fusion des neutrons sont d'une complexité telle que toute interpréta-
-tion des spectres serait pratiquement impossible .

b) Conditions opératoires

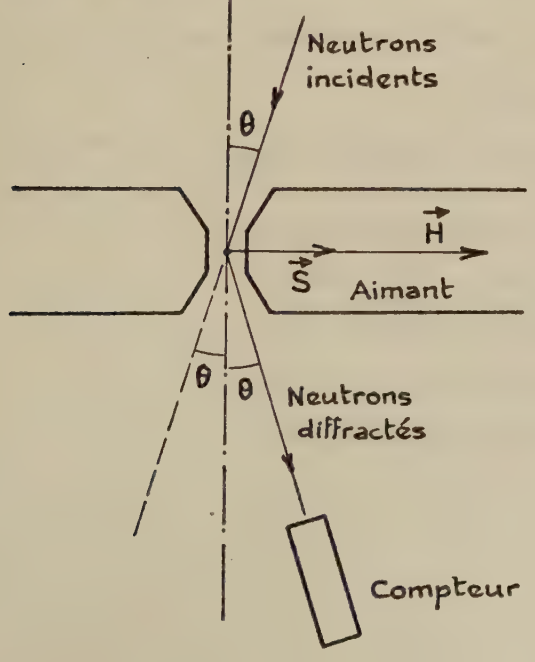
1) le diffractomètre à neutrons



Du collimateur C_P noyé dans le blin-dage du réacteur , sort un faisceau " blanc " de neutrons qui tombe sur le monochromateur M (monocristal de Cu) . Ce dernier protégé par un épais blindage B renvoie dans le col-limateur C_B un faisceau de neutrons monochromatiques ($\lambda = 1{,}140$ Å -flux $\sim 10^6$ neutrons/cm2/s.)

Ce faisceau tombe sur l'échantillon E fixé dans un porte échantillon en vana-dium (amplitude de diffusion très faible , métal très peu absorbant) et centré sur le diffractomètre ; les neu-trons diffusés sont comptés par le compteur C à BF_3.

Le champ magnétique est fourni par un électroaimant développant dans son entre-fer un champ de 12350 Øe capable de saturer les échantillons . Pour réaliser un champ parallèle au vecteur de dif-fusion $\vec{S}$ le montage consiste à coupler le mouvement de l'électroaimant au mou-vement du compteur dans le rapport 1/2 (couplage $\theta - 2\theta$) de sorte que la di-rection du champ soit constamment paral-lèle à la bissectrice de l'angle for-mé par les directions des neutrons incidents et diffusés . $\vec{H}$ est alors constamment parallèle au vecteur de dif-fusion $\vec{S}$ de l'échantillon.



En réalisant un spectre en champ nul , les intensités observées re--présentent la somme $I_n + I_m$ de la diffusion nucléaire et de la diffusion magné--tique . En saturant l'échantillon comme il vient d'être décrit , les moments magnétiques M_j étant tous parallèles à S , $\sin^2\alpha(\vec{M_j}, \vec{S}) = 0$; en consé--quence , tous les I_m s'annulent et les intensités observées se réduisent à I_n. D'où I_m par différence .

2. Manipulation (échantillon à 8,83 % de Mn)

Après avoir vérifié l'absence d'orientations préférentielles on enre--gistre les spectres dans l'intervalle des angles 2θ compris entre 5 et 35° en--viron , avec un pas de 10'

a) spectre à champ nul

b) spectre dans un champ de 12350 Oe

On y observe (figure 28) outre la raie λ 110 , les raies $\lambda/2$ 110 , 200 , 211 . De plus on constate que le bruit de fond présente des ondula--tions (vers 10/11° , 14/15° , 19/20° , 22/23°) qui pourraient traduire l'exis--tence d'un ordre à courte distance .

V.2. Analyse des spectres et commentaires

Nous ne reproduirons par ici le détail des calculs qui mènent à la con--naissance des moments du fer et du manganèse, et qui sont classiques.Nous résume--rons brièvement la marche suivie et les remarques que nous avons pu formuler chemin faisant .

1) on commence par faire le spectre différence

$$(H_o - H_{12\ KOe}) \text{ point par point .}$$

Il apparait immédiatement deux choses :

a) en moyennes le taux de comptage sans champ est plus élevé qu'avec champ , ce qui est normal , la différence représen--tant la diffusion magnétique .

b) on trouve des différences négatives ; le phénomène est dû à la fluctuation statistique : la mesure est la différence

FAD 2mm $\lambda = 1{,}140$ Å

Fe_{Mn} 8,83%

SPECTRES DE DIFFRACTION DE NEUTRONS

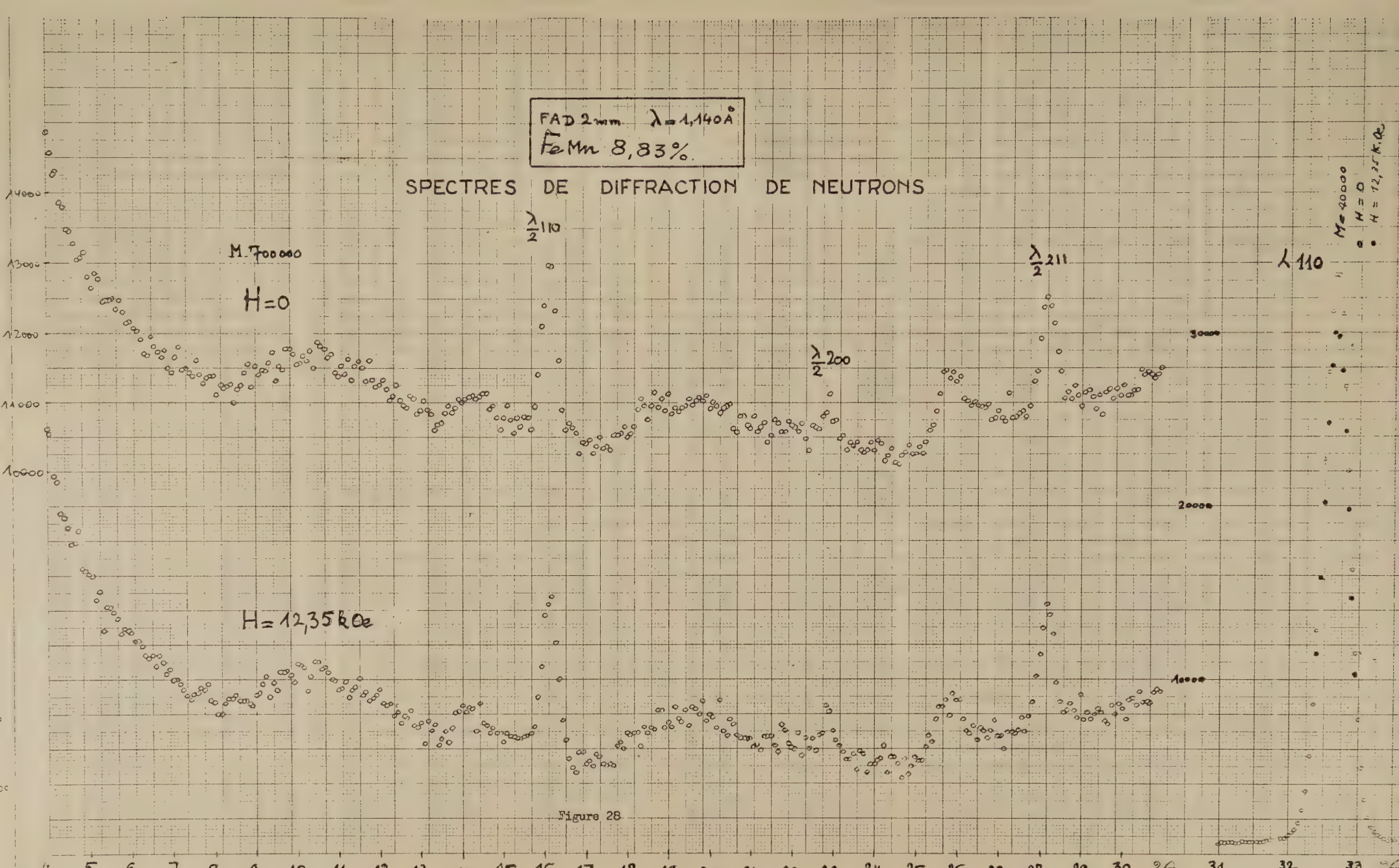


Figure 28

$\Delta N = N - N'$ et l'erreur quadratique moyenne sur cette différence est $\sqrt{N + N'}$

Il se trouve que cette erreur est ici souvent supérieure à ΔN. Or la différence $N - N'$ est petite ; on ne doit pas s'en étonner si l'on admet que la différence $\mu_{Fe} - \mu_{Mn}$ est faible et de l'ordre du magnéton de Bohr. Si l'on veut " serrer " davantage cette fluctuation statistique , il convient de compter plus longtemps . On se trouve en effet dans la situation suivante : N est peu différent de N' et ΔN est donc proportionnel à N : ($\Delta N = k N$). La fluctuation statistique est $\delta (\Delta N) = \sqrt{N + N'} \# \sqrt{2 N}$. La fluctuation relative sur ΔN est donc :

$$\frac{\delta(\Delta N)}{\Delta N} \# \frac{\sqrt{2N}}{kN} = \frac{\sqrt{2}}{k\sqrt{N}} = \frac{k'}{\sqrt{N}}$$

pour diviser l'erreur relative sur ΔN par 2 , il faut compter 4 fois plus longtemps ; par 3 , 9 fois plus , etc...

Dans l'impossibilité où nous avons été d'immobiliser longuement un instrument par ailleurs fort sollicité , nous avons dû nous contenter de ces seuls résultats .

Devant cet état de choses , et en vue donc de faire mieux apparaitre le phénomène , nous avons fait des moyennes , d'abord par degré , puis tous les 4 degrés ce qui diminue le " pouvoir séparateur " mais divise l'erreur statistique par 2.

A partir de ces moyennes il est apparu qu'on pouvait rendre compte des observations par un modèle simple de distribution des moments magnétiques dans l'échantillon , proposé par W.MARSHALL (33).

Ce modèle suppose ceci : où qu'ils soient dans le réseau et quel que soit leur entourage , les atomes de la matrice ont tous le même moment μ_1 et les atomes de soluté , tous le même moment μ_2 . Le moment moyen $\bar{\mu}_c$ mesuré sur échantillon massif s'exprime alors par $(1 - c) \mu_1 + c \mu_2$) étant entendu que μ_1, et μ_2 prennent des valeurs différentes pour chaque valeur de la concentration c .

2. A l'aide de la courbe du facteur de forme du fer (34) ajustée aux relevés ainsi obtenus , on obtient l'intensité magnétique diffusée par l'échan-

-tillon ($2\theta = 0$) , qui permet alors de calculer la section efficace de dif-
-fusion incohérente $\frac{d\sigma}{d\omega} = 5,45.10^{-3}$ barn .

Enfin , ayant adopté le formalisme décrit plus haut , nous utilisons les calculs développés par CABLE et MICKS (35) qui aboutissent à la connais-
-sance de la différence absolue entre les moments du fer et du manganèse, soit:

$$\left| \mu_{Fe} - \mu_{Mn} \right| = 1,17 \pm 0,20 \ \mu_B \qquad (1)$$

Sachant d'autre part , que le moment magnétique moyen $\bar{\mu}_{(c)}$ pour cet alliage à température ambiante , est égal à (cf chapitre III) $2,02 \ \mu_B$, nous pouvons écrire :

$$2.02 = (1 - 0,0883) \ \mu_{Fe} + 0,0883 \ \mu_{Mn} \qquad (2)$$

La résolution du système d'équations (1) et (2) conduit aux deux grou-
-pes de valeurs pour les moments :

$$\mu_{Fe} = 2,12 \quad \text{avec} \quad \mu_{Mn} = 0,96$$

$$\mu_{Fe} = 1,92 \quad \text{avec} \quad \mu_{Mn} = 3,08$$

Le choix entre ces deux groupes est difficile . Néanmoins nous ferons une première remarque : pour chacune des solutions , les moments du manganèse sont positifs et ceci est en accord avec les résultats de nos mesures d'aiman-
-tation et avec les considérations que nous avons développées dans le chapitre III. Afin de nous aider dans ce choix , nous allons confronter nos résultats avec ceux qui ont été déjà publiés au sujet de ces alliages : le tableau VII ci-après rassemble les valeurs obtenues par différents auteurs.

TABLEAU VII

auteurs et références	alliages étudiés	méthode	moments du Mn (μ_B)	Remarques
Jaccarino et al (7)	$\sim$ 2% Mn	R M N	1 à 1,5	
Y Koy et al (8)	-do-	R M N	1,5 $\pm$ 0,5	
Rubinstein et al (9)	-do-	R M N	1	
Shyrley et al (10)	-do-	R M N	1,5 $\pm$ 0,5	
Sin Giu Kang et al (11)	jusqu'à 14%	effet MOSSBAUER	0,9/1	moment indépendant de la concentration
			ou 2,1/2,8	moment décroissant avec la concentration
Collins and Low (12)	$\sim$ 2%	diff.neutrons	0 $\pm$ 0,2	
Hasegawa and Kanamori (27)	jusqu'à 15%	considérations théoriques	1,5	légère décroissance avec la concentration

Il apparait immédiatement que les valeurs proposées pour les moments du manganèse sont toutes positives et se situent pratiquement dans la fourchette 1 à 1,5 μ_B

La solution $\mu_{Mn} = 0,96$ avec $\mu_{Fe} = 2,12$ nous parait donc en bon accord avec la majorité des mesures pratiquées par ces différents auteurs.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude , nous avons abordé et discuté les points suivants :

a) l'évolution de la structure des alliages fer-manganèse en fonc-tion de la teneur en manganèse . Nous avons montré que ces alliages sont mo-nophasés en structure c.c. ferromagnétiques jusqu'à une teneur en manganèse voisine de 9,5 %. Au delà de cette teneur , on voit apparaitre en proportions variables , deux phases antiferromagnétiques : la phase γ cubique à faces centrées et la phase ε hexagonale compacte de sorte que jusqu'à environ 17.5% de manganèse , la structure des alliages est triphasée . Pour des teneurs su-périeures , la phase ferromagnétique α disparait et il ne reste en présence que les deux phases antiferromagnétiques . Il convient de préciser d'une part, que toutes les phases observées ont une même teneur en manganèse égale à cel-le de l'alliage et d'autre part , que ces résultats ont été obtenus dans des conditions précises et d'ailleurs courantes de traitement thermique des échan-tillons .

b) les variations de la température de Curie des phases ferromagné-tiques en fonction de la teneur en manganèse , jusqu'à 17,44 % de Mn : la dé-croissance de cette température est une fonction linéaire de la concentration en Mn et la grandeur de la pente $\frac{d\theta_c}{dc}$ se trouve être la plus élevée après cel-le des alliages de fer avec le titane.

c) l'évolution des moments à saturation avec la concentration en manganèse : la décroissance linéaire de ces moments présente la pente $\frac{d\mu}{dc}$ la plus faible parmi tous les alliages du fer avec les éléments situés à sa gauche dans la première série de transition , ce qui signifie que la perturbation

apportée par les atomes de manganèse dans le réseau du fer demeure la moins im--portante dans cette série . Nous avons montré que cette décroissance de l'ai--mantation était liée à la diminution du nombre des électrons à spins positif et que , contrairement à ce qu'on observe dans les alliages du fer avec le chrome et avec le vanadium , le moment du manganèse était positif et se dispo--sait parallèlement à l'aimantation générale .

De plus , nous avons suggéré que la structure électronique de ces al--liages pouvait être décrite selon un modèle de bandes rigides résultant du simple déplacement en énergie , de la courbe de densité d'états du fer pur,sans modification de forme.

d) Le problème du comportement magnétique des mélanges de phases fer--ro et non ferromagnétiques qui se trouve posé pour les 3 derniers alliages ex--périmentés : la contribution de la partie non ferromagnétique , même lorsque la fraction de cette partie est très importante , reste faible , en raison de la faible susceptibilité des phases antiferromagnétiques γ et ϵ accompagnant la phase ferromagnétique α' . Il n'en reste pas moins que le calcul du moment propre de la phase ferromagnétique au sein de ces alliages mixtes , conduit à des valeurs déficitaires par rapport à celles qui sont extrapolées des mesures à partir des premiers alliages présentant une structure intégralement ferroma--gnétique . Ce phénomène pourrait être en relation d'une part avec l'existence de solutions de continuité entre les masses ferromagnétiques distribuées aléa--toirement dans une matrice antiferromagnétique , d'autre part avec la forma--tion , au sein de la phase ferromagnétique , d'ilôts privilégiés dans les--quels les atomes de manganèse pourraient entourer complètement certains ato--mes du solvant et les soustraire ainsi à l'action des voisins de même espèce; le déficit devenant d'autant plus grand que la concentration en manganèse de--vient plus élevée.

e) les moments propres du fer et du manganèse au sein des alliages. Pour l'un d'eux , les mesures par diffusion de neutrons ont conduit à des va--leurs en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs soit expé--rimentalement , soit par des considérations d'ordre théorique.

REFERENCES

1) E. GUMLICH - Wissenchaft Abhandlung Phys.Techn.Reichsanstadt-4-1918.267

2) Ch.SADRON - Thèse - Strasbourg - 1932 -

3) R.FALLOT - Thèse - Strasbourg - 1935

4) R.FALLOT - Annales de Physique - 6- (1936) 305

5) S.ARAJS - Phys. Stat.Solidi. 11 (1965) 121

6) H.YAMAUCHI et al - J.Phys.Soc.Japan.36(1974) 971

7) V.JACCARINO et al - Phys.Rev.Let. 13 (1964) 752

8) Y.KOY et al - J.Phys.Soc.Japan.19 (1964) 1493

9) RUBINSTEIN et al - Phys.Rev.Let. 17 (1966)1001

10) D.A.SHIRLEY et al - Phys.Rev.170 (1968) 363

11) SIN GIU KANG et al - J.Phys.Soc.Japan - 36 - n° 4 (1974) 975

12) M.F.COLLINS and G.C.LOW -Proc.Phys.Soc.86 (1965) 535

13) M.HANSEN - " Constitution of binary alloys " (Mc.Graw Hill Book - 1958)

14) ALEXANDER , TROIANO, Mc.GUIRE - Trans.ASM.31 (1943) 340

15) C.KIMBALL , W.D.GERBER , A.ARROTT - J.Appl.Phys.34 (1963) 1046

16) R.KOHLAAS - Archiv. für das Eisenhüten.. - 36 (1965) 437

17) DEHLINGER . Zeit Metallkunde -28 (1936) 116 et 92 (1937) 388

18) R.M.BOZORTH. " Ferromagnetism " - D.van Nostrand 1959.5ème édition

19) F.BLOCH. Z.Phys. 61 (1931) 206

20) DYSON - Phys. Rev. 102 (1956) 1217

21) B.E.ARGYLE et al. Phys. Rev. 132 (1963) 2051

22) E.C.STONER .Rept.Progr.Phys.11 (1948) 43

23) P.WEISS et G.FOEX - " Le Magnétisme " - A.Colin .1951

24) HUME-ROTHERY - " Electrons , Atomes , Metals and Alloys "
Illife and sons Ltd.1958

25) HUME-ROTHERY et al - " The Structure of metals and alloys "
The Institute of metals - 1969 -

26) L.NEEL - Annales de Physique - 18 (1932)- 5

27) H.HASEGAWA and J.KANAMORI - J.Phys.Soc.Japan -33 (1972) 1607

28) J.CRANGLE and G.C.HALLAM - Proc.Phys.Soc.272A (1963) 119

29) S.S.SHINOZAKI and A.ARROT - Phys.Rev.152 (1966) 611

30) L.PAULING - Phys.Rev. 54 (1938) 899

31) G.E.BACON - " Neutron diffraction " Oxford - Clarendon Press 1962

32) P.MERIEL . Cours sur la diffusion des neutrons . Orsay .1974

33) W.MARSHALL. J. Phys.C.Proc.Phys.Soc. série 2.vol.1 (1968) 88

34) FREEMAN et WATSON .Act.Cryst. 14 (1961) - 231.

35) CABLE et MICKS. Phys.Rev.B. 2. (1970) -176 .

36) H.SATO , A. ARROTT and R.KIKUCHI - J.Phys.Chem.Solids 10 (1959) 19

IVERSITE DE DIJON SCIENCES

THESE d'UNIVERSITE

soutenue par Monsieur Gérard BERGER

sur le sujet suivant :

" Contribution à l'étude du ferromagnétisme des alliages Fer-Manganèse riches en fer "

Vu et permis d'imprimer

DIJON , le 7 août 1975

Le Président de l'Université,

P. FEUILLEE